

Spontane Polarisierung bei der Kondensation von Gasen mit
Dipolmoment

Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Kutzner
aus Berlin

1971

Spontane Polarisation bei der Kondensation von Gasen mit
Dipolmoment

Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Kutzner
aus Berlin



1. Referent: Prof. Dr. R. Brill

2. Referent: Prof. Dr. R. Honerjäger

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 1. 1971

Tag der Promotion:

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung	1
II. Apparaturbeschreibung	3
III. Meßverfahren und Modell eines gleichmäßig polarisierten Kondensates	10
IV. Meßergebnisse	18
1. Polarisierung während der Kondensation	18
2. Entpolarisierung der Kondensate	32
V. Diskussion der Meßergebnisse	38
1. Entpolarisierung der Kondensate	38
2. Stabilität der polarisierten Kondensate	41
3. Polarisierung während der Kondensation Phononenresonanzhypothese	48
a. Phononenspektrum	51
b. Schwingung der CO-Moleküle im Kristall ..	54
c. Resonanzbedingung für die akkommodieren- den CO-Moleküle	57
d. Temperaturabhängigkeit der Polarisierung Vergleich der verschiedenen Gase	60
VI. Zusammenfassung	63
VII. Anhang	65
VIII. Literatur	70



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. Einleitung

Die Kondensation von Gasen an tiefgeköhlten Flächen wird als Hilfsmittel zur Vakuumherzeugung sowohl bei physikalischen Experimenten wie auch bei technischen Anwendungen benutzt. Angeregt durch diese Anwendungen wurden verschiedene Untersuchungen über Kryokondensation und Kryotrapping, insbesondere von Wasserstoff und Helium, durchgeführt [1-5].

Auch im Zusammenhang mit der Kometenforschung interessieren Untersuchungen über die Kondensation und Verdampfung von Gasen und Gasgemischen. Die Kenntnis über die Kometen wurde von Whipple in einem Modell zusammengefaßt, nach dem die meisten Kometen aus einem Mischkondensat von Gasen wie H_2O , CO , CO_2 , NH_3 u.ä. bestehen [6]. Es ist naheliegend, dieses Modell durch Laborversuche zu überprüfen. Bei derartigen Experimenten ist die Wechselwirkung kondensierender und verdampfender Gaspertikel mit geladenen Teilchen und elektromagnetischen Feldern von besonderem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit werden elektrische Aufladungserscheinungen bei der Kondensation von nicht ionisierten Gasen untersucht. Bei Voruntersuchungen über die Kondensation von Gasen, die im Zusammenhang mit dem oben erwähnten Kometenmodell von Interesse sind, wurde beobachtet, daß sich in einigen Fällen bei der Kondensation in einem zunächst feldfreien Raum über der Kondensatfläche ein elektrisches Feld ausbildet. Es zeigte sich, daß sich bei der Kondensation von Gasen mit Dipolmoment unterhalb bestimmter Kondensationstemperaturen die Oberseite des Kondensates gegenüber der Unterseite relativ hoch auflädt.

Diese Erscheinung wurde an den Gasen CO, NO, N₂O, SO₂, NH₃, H₂O und Aceton beim Übergang aus der gasförmigen in die feste Phase bei sehr tiefen Kondensationstemperaturen ($T < 100 \text{ K}$) und Kondensationsdrücken ($p < 10^{-4} \text{ Torr}$) untersucht. *)

*) Teile dieser Arbeit wurden auszugsweise vorgetragen auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in München (März 1969) und auf dem "Colloque International - Vide et Froid" in Grenoble (Dezember 1969).

II. Apparaturbeschreibung

Die Untersuchungen wurden in der in Abb.1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Der Kondensatträger ist eine nach dem Verdampferprinzip gekühlte Kupferplatte 2, die von unten vom Kältemittel angeströmt wird. Es können beliebige Kondensations-temperaturen zwischen 3 und 300 K eingestellt werden [7]. Über eine Vacon-Glas-Verschmelzung 8 ist der Kondensatträger gegenüber dem Verdampfer 3 elektrisch isoliert ($R > 10^{13} \Omega$). Der Verdampfer ist von einem abgasgeköhlten Strahlungsschutz 4 umgeben. Damit die Kondensationsfläche hinsichtlich der Temperatur und der Größe definiert ist, ist das Kühlsystem von einem Warmschild 5 umgeben, der nur die eigentliche Kondensationsfläche frei läßt. Über der Kondensationsfläche ist ein Gitter 1 angeordnet, das als Meßsonde diente.

Zur Temperaturmessung wurde im Bereich von 3 K bis 40 K ein gekapselter Kohlewiderstand 10 und im Bereich von 20 K bis 130 K ein Thermoelement (Gold + 0,02 At% Eisen gegen Normal-silber) benutzt. Der Kohlewiderstand und das Thermoelement wurden im eingebauten Zustand mit Hilfe eines Dampfdruck-thermometers 9 kalibriert. Mit dieser Kombination konnte im ganzen Temperaturbereich mit einfachen Mitteln eine ausreichende Genauigkeit der Temperaturmessung erreicht werden ($\Delta T/T \approx 10^{-2}$).

Zur Temperaturregelung wurde ein elektronisches Regelgerät benutzt, mit dem eine bessere Temperaturkonstanz erreicht wurde als es die Meßgenauigkeit erforderte. Am Verdampfer ist eine Heizung 6 angebracht, mit der die Aufwärmzeiten verkürzt werden konnten.

Die thermische Belastung des Kondensatträgers ergibt sich aus dem absorbierten Anteil q_S der Wärmestrahlung und aus der Kondensationswärme q_G des kondensierenden Gastromes:

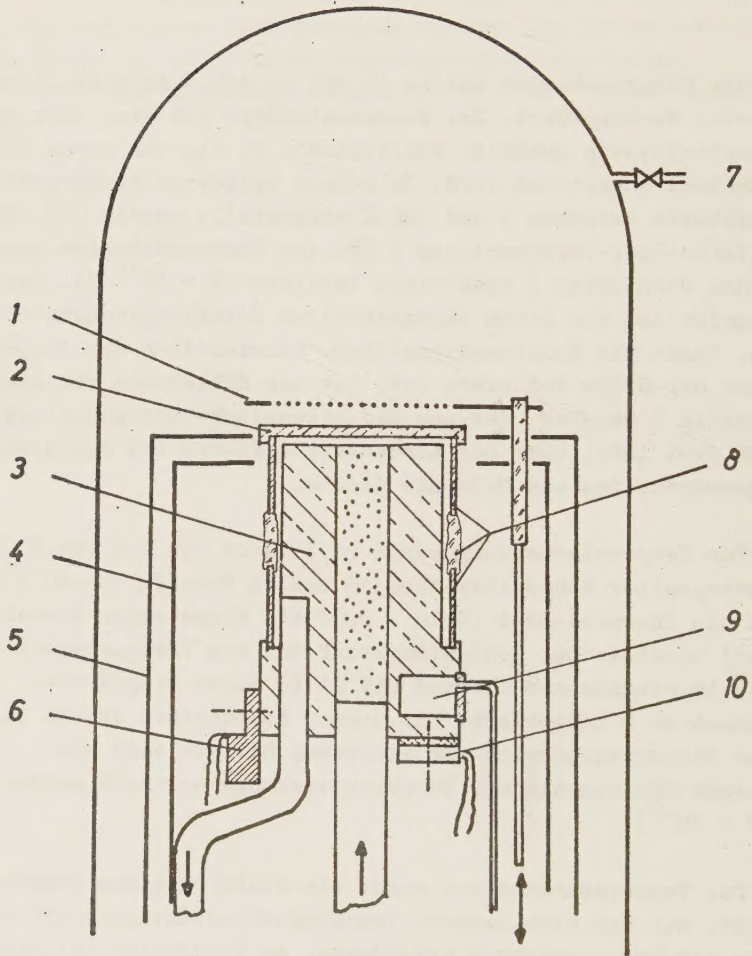


Abb.1: Versuchsaufbau

$$\dot{q}_S = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$$

$$\dot{q}_G = 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$$

$$\text{für } \dot{M} = 10^{-2} \frac{\text{Torr l}}{\text{s cm}^2} \text{ CO.}$$

Aus der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer und dem Wärmeübergang an strömendes Heliumgas ergibt sich, daß die Temperaturdifferenz zwischen dem Kondensatträger und den Temperaturmeßstellen kleiner ist als 0,1 K und damit gegenüber der Ungenauigkeit der anderen Meßwerte vernachlässigt werden kann.

Der Verdampfer ist in ein Ultrahochvakuumsystem eingebaut. Obwohl die Ausheiztemperatur aus konstruktiven Gründen auf 150°C beschränkt war, wurde ein Endvakuum von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr erreicht.

Für die Untersuchung wurden reine Gase benutzt, die in Glaskolben geliefert wurden. Wie Abb.2 zeigt, wurden diese

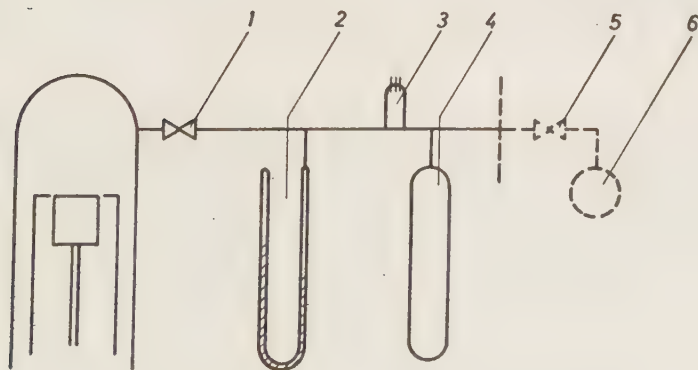


Abb.2: Gaseinlaßsystem

Glaskolben 4 an das ganz aus Glas bestehende Gaseinlaßsystem angeschmolzen. Über das Einlaßventil 1 wurde das System evakuiert. Zur Druckmessung wurde ein Pirani-Manometer 3 mit einem Meßbereich von $5 \cdot 10^{-4}$ bis 10 Torr benutzt. Das System war so dicht und die Nachgasung so gering, daß sich aus dem Druckanstieg bei abgesperrtem System nur eine "Leckrate" von 10^{-11} Torr l/s ergab.

Die eingelassene Gasmenge muß für die Auswertung der Kondensationsversuche möglichst genau bestimmt werden. Sie wurde aus der Abnahme des Fülldruckes im Gaseinlaßsystem ermittelt. Der Fülldruck wurde mit einem Quecksilbermanometer 2 gemessen, mit dem Druckänderungen auf $\pm 0,1$ Torr genau erfaßt werden konnten. Um thermische Druckänderungen korrigieren zu können, wurde die Umgebungstemperatur auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ genau gemessen. Der Fülldruck wurde in allen Fällen kleiner als 100 Torr gewählt, da nur bei diesen relativ geringen Drücken die eingelassene Gasmenge auf $\pm 0,1$ Torr l ^{*)} genau bestimmt werden konnte. Für die Experimente mit H_2O und Aceton, die bei Normalbedingung als Flüssigkeiten vorliegen, wurde an das Gaseinlaßsystem ein mit Flüssigkeit gefüllter Glaskolben 6 angesetzt. Über den Hahn 5 wurde dann das Einlaßsystem mit Gas gefüllt. In Tabelle 1 sind die Werte für die Reinheit der untersuchten Gase entsprechend den Angaben der Hersteller zusammengestellt.

Da die eingelassenen Gase auf der Kaltfläche kondensieren, wirkt sie wie eine Vakuumpumpe mit einer relativ hohen spezifischen Sauggeschwindigkeit von ca. 10 l/s cm^2 . Um beim Experiment eine Anreicherung von nicht kondensierbaren Verunreinigungen im Rezipienten zu vermeiden, wurden die Kondensationsversuche bei laufender Diffusionspumpe durchgeführt. Aus

*) Bei der Angabe der Gas Mengen und Einlaßraten wurden die in der Vakuumtechnik gebräuchlichen Maßeinheiten Torr l und Torr l/s benutzt:

1 Torr l = $5,5 \cdot 10^{-5}$ Mol = $3,3 \cdot 10^{19}$ Moleküle.

Tabelle 1: Reinheit der untersuchten Gase

Gas	Reinheit	Hauptverun- reinigung	Anmerkungen
	Vol%		
Ne	} 99,999		} Messer Griesheim GmbH
Ar			
N ₂			
CO ₂			
CO			
NO			
SO ₂	99,9	H ₂ O: 0,01	
NH ₃	99	H ₂ O: 1	
N ₂ O	99,9	H ₂ O: < 0,05	Farbwerke Hoechst
Aceton (CH ₃) ₂ CO	> 99,5		Merck AG
H ₂ O	99	N ₂ : < 1%	tridestilliert, unter Vakuum umkondensiert

dem Verhältnis der Sauggeschwindigkeiten der Kondensationsfläche und der Diffusionspumpe ergibt sich, daß jeweils 20% der eingelassenen Gasmenge von der Diffusionspumpe abgepumpt werden. Die Kondensationsrate ist dementsprechend um 20% kleiner als die Einlaßrate.

Die Aufladungserscheinungen wurden mit einem abgewandelten elektrostatischen Potentialmeßverfahren untersucht (Abb.3). Als Meßsonde dient das Gitter 1, das sich in einem Abstand von 4 mm über dem Kondensatträger 7 befindet. Es besteht aus 0,1 mm starken, parallel geführten Tantaldrähten, die auf

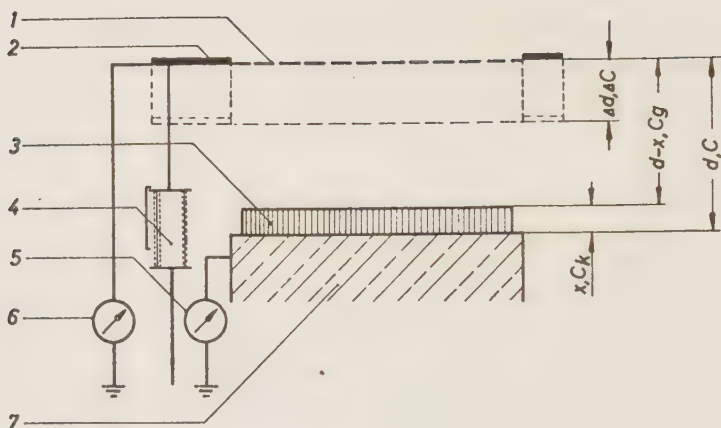


Abb. 3: Elektrisches Meßsystem

einer Ringblende 2 aus Edelstahlblech aufgeschweißt sind. Wie die visuelle Beobachtung zeigte, ist die eigentliche Kondensationsfläche durch den freien Durchmesser der Ringblende gegeben. Sie hat eine Größe von 5 cm^2 .

Das Gitter kann mit Hilfe einer Pneumatik 4 um ca. 1 mm in vertikaler Richtung verschoben werden. Die Kapazität zwischen dem Gitter und dem Kondensatträger nimmt dabei um den Betrag ΔC zu. Damit bilden auch das Gitter und die Kondensat- oberseite eine variable Kapazität, die die Bestimmung des Oberflächenpotentials U der Kondensatschicht 3 ermöglicht. Das Potential U wird aus der zusätzlichen Ladungsmenge ΔQ_g ermittelt, die während des Absenkens des Gitters auf das Gitter fließt:

$$U = - \frac{\Delta Q_g}{\Delta C}$$

Die Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Verfahrens ist, daß die Dicke der Kondensatschicht klein ist gegenüber dem Abstand zwischen Gitter und Kondensatträger, so daß das Oberflächenpotential von der Gitterstellung unabhängig ist.

Mit zwei Elektrometern^{*)} 5 und 6 wurden die Ladungsmengen und während der Kondensation die Ströme der Influenzladungen auf das Gitter I_g und auf den Kondensatträger I_k gemessen. Die Genauigkeit der Strommessung betrug $\pm 5 \cdot 10^{-15}$ A bzw. $\pm 5\%$ im Bereich von 10^{-14} bis 10^{-11} A. Die Oberflächenpotentiale der Kondensate konnten bis auf $\pm 0,1$ V bzw. 5% genau gemessen werden.

Die Kapazitäten wurden aus der Änderung der Influenzladung ΔQ_g bei einer bekannten Änderung des Potentials ΔU_k des Kondensatträgers bestimmt:

$$C = \frac{\Delta Q_g}{\Delta U_k}$$

Für die Kapazität zwischen Gitter und Kondensatträger ergaben sich in den beiden Stellungen des Gitters folgende Werte: $C_1 = 1,9 \cdot 10^{-12}$ F $\pm 5\%$, $C_2 = 2,6 \cdot 10^{-12}$ F $\pm 5\%$. Der exakte Abstand zwischen Gitter und Kondensatträger wurde aus den Werten für die Kapazität bestimmt. Aus der Gleichung

$$d = \frac{\epsilon_0 F}{C} = \frac{8,86 \cdot 10^{-14}}{C} = [\text{cm}] \text{ für } C = [F]$$

ergeben sich $d_1 = 0,41 \text{ cm} \pm 5\%$ und $d_2 = 0,30 \text{ cm} \pm 5\%$.

^{*)} Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, Modell 601 und Modell 416

III. Meßverfahren und Modell eines gleichmäßig polarisierten Kondensates

Zur Erläuterung des Meßverfahrens ist es zweckmäßig, zunächst die mit dem verwendeten Meßsystem gemachten Beobachtungen zusammenfassend herauszustellen.

1. Während der Kondensation zeigten die beiden Elektrometer Ströme in der Größenordnung von 10^{-14} bis 10^{-12} A an, die gleich groß sind und entgegengesetzte Vorzeichen haben

$$I_g = - I_k.$$

2. Die Ströme sind der Kondensationsrate $\dot{M}$ proportional und damit auch proportional zur Wachstumsgeschwindigkeit des Kondensates $\dot{x}$

$$I_g \approx \dot{M} \approx \dot{x}.$$

3. Die Aufladungserscheinungen sind von dem Potential des Kondensatträgers unabhängig.

An den Kondensatträger wurden Potentiale zwischen -2000 V und +2000 V angelegt, um zu prüfen, ob die Aufladung durch eventuell vorhandene ionisierte Gasmoleküle ausgelöst wird. Dazu wurde das zur Messung von I_k verwendete Elektrometer durch ein Hochspannungsnetzgerät ersetzt und U_k , das Potential des Kondensatträgers, während der Kondensation variiert.

Da die Aufladung von elektrischen Feldern unabhängig ist, kann sie nicht durch eine Anreicherung von ionisierten Molekülen erklärt werden. Da weiterhin Aufladungen nur während der Kondensation von Gasen mit Dipolmoment, nicht aber bei Ne, Ar, N_2 und CO_2 beobachtet wurden, kann die Aufladungserscheinung nur durch eine Polarisation d.h. eine Ausrichtung der Dipolmoleküle während der Kondensation erklärt werden.

Im folgenden wird das Modell eines gleichmäßig polarisierten Kondensates diskutiert und die Übereinstimmung mit der Beobachtung nachgewiesen. Danach soll das Kondensat aus Schichten mit jeweils gleich ausgerichteten Dipolmomenten bestehen (Abb.4). Die dem Kondensatträger abgewandete Oberflächenladung sei Q , die dem Kondensatträger zugewandte Oberflächenladung sei Q^* ($|Q| = |Q^*|$). Diese Ladungsmengen sind von der Kondensatdicke x unabhängig. Die freie Oberflächenladung Q wird aber während der Kondensation durch Anwachsen der Schichtdicke zum Gitter hin verschoben.

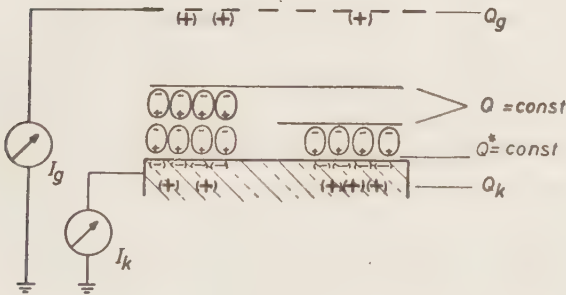


Abb.4: Modell eines gleichmäßig polarisierten Kondensates

Q^* wird durch eine Influenzladung auf dem Kondensatträger kompensiert. Die freie Oberflächenladung Q , die weiter von dem Kondensatträger entfernt ist, verursacht dagegen Influenzladungen sowohl auf dem Kondensatträger Q_k als auch auf dem Gitter Q_g :

$$Q = - (Q_k + Q_g) = \text{const.} \quad (1)$$

Eine Änderung der Influenzladung des Gitters Q_g muß daher eine gleichgroße, entgegengesetzt gerichtete Änderung der Influenzladung auf den Kondensatträger Q_k zur Folge haben. Für die Influenzströme gilt damit entsprechend der als Punkt 1 aufgeführten Beobachtung:

$$I_g = - I_k.$$

Während des Kondensierens entfernt sich die freie Oberflächenladung des Kondensates Q von dem Kondensatträger und nähert sich dem Gitter. Entsprechend nimmt die durch Q auf dem Kondensatträger verursachte Influenzladung Q_k ab, während die durch Q auf dem Gitter verursachte Influenzladung Q_g zunimmt.

Da sowohl das Gitter als auch der Kondensatträger über die beiden Elektrometer geerdet sind, liegt zwischen der Kondensatoberseite einerseits und dem Gitter sowie dem Kondensatträger andererseits dasselbe Potential U . Das Verhältnis der beiden Influenzladungen wird daher durch das Verhältnis der entsprechenden Kapazitäten bestimmt.

$$\text{Aus } U = \frac{Q_g}{C_g} \text{ und } U = \frac{Q_k}{C_k} \text{ folgt } Q_k = Q_g \frac{C_k}{C_g}. \text{ Mit}$$

$$C_g = \frac{\epsilon_0 F}{d-x} \text{ und } C_k = \frac{\epsilon \epsilon_0 F}{x} \text{ ergibt sich aus (1)}$$

$$\begin{aligned} -Q &= Q_g + Q_k \\ &= Q_g \left(1 + \frac{C_k}{C_g} \right) = Q_g \left(1 + \frac{\epsilon(d-x)}{x} \right). \end{aligned}$$

$$\text{Damit ist } Q_g = -Q \frac{x}{\epsilon d - x(\epsilon - 1)}. \quad (2)$$

Diese Abhängigkeit der Influenzladung auf dem Gitter Q_g von der Kondensatdicke x ist in Abb. 5 für verschiedene Werte von ϵ , der Dielektrizitätszahl des Kondensates, dargestellt. Für sehr kleine Kondensatstärken ist Q_g verschwindend klein und Q_k , die auf dem Kondensatträger influenzierte Ladung, ist damit fast gleich der freien Oberflächenladung des Kondensates. Solange

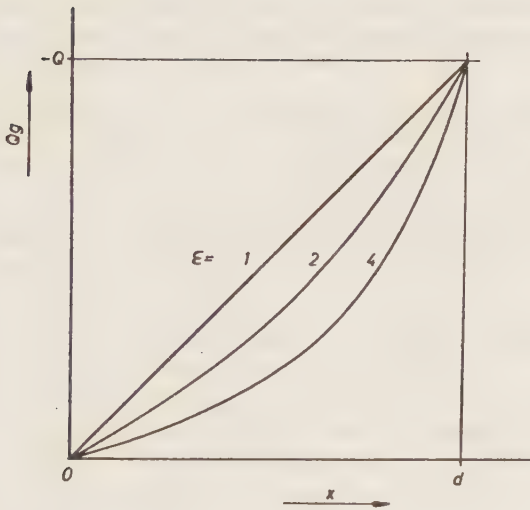


Abb. 5: Abhängigkeit der Influenzladung Q_G von der Kondensatdicke x

die Kondensatdicke klein ist gegenüber dem Gitterabstand, nimmt Q_G proportional mit x zu. Für kleine Kondensatdicken $x \ll d$ vereinfacht sich also die Gleichung (2) zu:

$$Q_G = - Q \frac{x}{\epsilon d} \quad (2a)$$

Durch Differentiation nach der Zeit erhält man:

$$I_G = - Q \frac{\dot{x}}{\epsilon d} \quad (3)$$

Der Strom der Influenzladung auf das Gitter ist also zur Wachstumsgeschwindigkeit des Kondensates $\dot{x}$ und damit auch zur Kondensationsrate $\dot{M}$ proportional.

$$I_G \approx \dot{x} \approx \dot{M}$$

Auch die als Punkt 2 aufgeführte charakteristische Erscheinung entspricht also diesem Modell.

Die Näherung $x \ll d$ war bei den Experimenten immer erfüllt, da bei einem Abstand zwischen Gitter und Kondensatsträger von $d = 0,41$ cm die Kondensatstärke x immer kleiner war als $0,01$ cm.

Das Potential der Kondensatoberseite wird bestimmt durch:

$$U = \frac{Q}{C_g + C_k} = \frac{Q}{\epsilon_0 F} \frac{x(d-x)}{\epsilon d - x(\epsilon-1)}$$

Für kleine Kondensatstärken $x \ll d$ läßt sich dieser Ausdruck vereinfachen.

$$U = \frac{Qx}{\epsilon \epsilon_0 F} \quad (4)$$

Das Oberflächenpotential ist unter dieser Voraussetzung also von dem Abstand zwischen Gitter und Kondensat unabhängig.

Mit (2a) und $C = \epsilon_0 F/d$ erhält man:

$$U = - \frac{Q_g}{C} \quad \text{bzw.} \quad U = - \frac{\Delta Q_g}{\Delta C} \quad (5)$$

Das Potential der Kondensatoberseite kann daher nach dem auf Seite 8 angegebenen Meßverfahren bestimmt werden.

Zur Untersuchung der Aufladungserscheinung kann sowohl die Messung des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit von der kondensierten Gasmenge M als auch die Messung der Ströme von Influenzladung auf das Gitter I_g in Abhängigkeit von der Kondensationsrate $\dot{M}$ benutzt werden. Die Übereinstimmung beider Methoden wurde mehrfach getestet. Für kontinuierliche Messungen während der Kondensation ist die Messung der Ströme von Influenzladungen vorteilhafter. Während der Kondensation war das Ionisationsmanometer ausgeschaltet, da bei einem Kondensationsdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr noch ein vagabundierender Ionenstrom von einigen 10^{-14} A beobachtet werden konnte.

Zur Auswertung der Messungen wurde das Verhältnis der Influenzströme I_g zur Kondensationsrate $\dot{M}$ als Funktion der Kondensationstemperatur dargestellt ($I_g/\dot{M} = f(T)$). Diese Form der Auswertung wurde gewählt, da die Ströme der Influenzladung I_g proportional zu den Kondensationsraten $\dot{M}$ sind und da, wie weiter

unten gezeigt wird, das Verhältnis $I_g/\dot{M}$ proportional zum mittleren Dipolmoment $\bar{\mu}$ des Kondensates und proportional zur Oberflächenladung Q ist.

Um die Meßergebnisse für verschiedene Gase miteinander vergleichen zu können, wurden die Verhältnisse der mittleren Dipolmomente $\bar{\mu}$ der Kondensate zu den Dipolmomenten der Gasmoleküle μ berechnet. Dieses Verhältnis ist ein Maß für die Polarisation der Kondensate, das unabhängig ist von den Dipolmomenten der einzelnen Gase. Das mittlere Dipolmoment $\bar{\mu}$ ist das Dipolmoment des gesamten Kondensates $Q \cdot x$ dividiert durch die Anzahl der kondensierten Gasmoleküle N :

$$\bar{\mu} = \frac{Q \cdot x}{N} \quad (6)$$

Mit der oben abgeleiteten Gleichung (3): $I_g = -Q \cdot \dot{x}/\epsilon d$ erhält man

$$\bar{\mu} = -I_g \frac{\epsilon d}{x} \frac{x}{N}.$$

Die Moleküldichte des Kondensates n ergibt sich aus der Gesamtzahl der kondensierten Moleküle N , der Kondensatfläche F_k und der Kondensatstärke x zu $n = N/F_k \cdot x = [\text{Moleküle/cm}^3]$ und damit

$$\frac{N}{x} = n \cdot F_k. \quad (7)$$

Da die Kondensationsrate $\dot{M} = n \cdot F_k \cdot \dot{x}$ ist, erhält man $\dot{M} = N \cdot \dot{x}/x$. Damit ergibt sich für das mittlere Dipolmoment

$$\bar{\mu} = -\frac{I_g}{M} \epsilon d. \quad (8)$$

Für die Oberflächenladung pro Flächeneinheit $q = Q/F_k$ ergibt sich aus den Gleichungen (6, 7, 8)

$$q = \frac{Q}{F_k} = -\frac{I_g}{M} d \epsilon n. \quad (9)$$

Unter Berücksichtigung der Maßeinheiten erhält man:

$$\bar{\mu} = - \frac{I_g}{M} \epsilon d \approx 8,6 \cdot 10^{-11} \text{ cgs.cm} \quad (8a)$$

$$q = - \frac{I_g}{M} \epsilon d n \approx 8,6 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cgs}}{\text{cm}^2} \quad (9a)$$

$$q = - \frac{I_g}{M} \epsilon d n \approx 2,9 \cdot 10^{-20} \frac{\text{C}}{\text{cm}^2} \quad (9b)$$

für $I_g/M = [A \text{ s/Torr l}]$, $d = [\text{cm}]$ und $n = [\text{Moleküle/cm}^3]$.

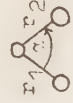
Die Stoffwerte für die untersuchten Dipolgase sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Stoffwerte für die feste Phase sind im allgemeinen nur für wohlausgebildete Kristalle bekannt. So konnten auch für die hier untersuchten Kondensate für ϵ und n nur diese Werte eingesetzt werden. Da jedoch die Dipolmomente der Moleküle im Kristall von der Kristallstruktur abhängig sind und die untersuchten Kondensate kleinkristallin oder sogar amorph sind, wurden für die Dipolmomente die für die freien Moleküle im Gas angegebenen Werte benutzt. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß NO in der flüssigen und festen Phase im Gleichgewicht fast vollständig dimerisiert [8]. Da die Struktur und damit auch das Dipolmoment des Dimers $(\text{NO})_2$ nicht bekannt ist, wird das Dipolmoment des freien NO-Moleküls in der Gasphase und als Moleküldichte die Anzahl der NO-Teilmoeküle pro Volumeneinheit benutzt.

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte wurden, soweit nicht anders angegeben, der jeweils neuesten Ausgabe des Gmelin [9] entnommen. Für ϵ wurde der bei der jeweils tiefsten Temperatur gemessene Wert verwendet. Es ist anzunehmen, daß sich diese Werte bei noch tieferen Temperaturen kaum noch ändern.

Tabelle 2: Stoffeigenschaften der untersuchten Gase mit Dipolmoment

Gas	Moleküleigenschaften				Kristalleigenschaften						
	N	μ	Struktur	$r_1^{(2)}$	$r_2^{(2)}$	$\alpha^{(2)}$	ϵ	n	L	ρ_D	$w_D^{(3)}$
	$\frac{g}{Mol}$	D ¹⁾	Ladungs- verteilung	ϱ		grad		$10^{22}cm^{-3}$	$\frac{kcal}{Mol}$	K	$10^{13}s^{-1}$
CO	28	0,11	$\begin{array}{c} C-O \\ - \quad + \end{array}$	1,13			1,0 (6-60K)	2,2	2	$103 \left[\begin{array}{c} 30 \end{array} \right]$	1,3
NO	30	0,16	$\begin{array}{c} N-O \\ + \quad - \end{array}$	1,3			$1,99 \left[\begin{array}{c} 31 \\ (flüssig) \end{array} \right]$	3,0	4	$120 \left[\begin{array}{c} 30 \end{array} \right]$	1,6
SO ₂	64	$1,60 \left[\begin{array}{c} 32 \end{array} \right]$	$\begin{array}{c} S \\ + \quad - \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad O \end{array}$	1,43	1,43	125	3,8 (90K) $\left[\begin{array}{c} 33 \end{array} \right]$	1,8	8,5	120	1,6
(CH ₃) ₂ CO	58	$2,7 \left[\begin{array}{c} 31 \end{array} \right]$	$\begin{array}{c} - \\ CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$						ca.9		
H ₂ O	18	1,84	$\begin{array}{c} - \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array}$	0,98	0,98	105	$3,3^{(4)}$ ($<80K$)	3,1	12	192	2,5
N ₂ O	44	$0,17 \left[\begin{array}{c} 34 \end{array} \right]$	$\begin{array}{c} N-N-O \\ + \quad - \end{array}$	$r_1+r_2 = 2,4$		180	1,99(100K)	2,14	5,8	120	1,6
NH ₃	17	1,46	$\begin{array}{c} - \\ N \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array}$	$h = 0,4$			3,4(90K)	3,0	7,5	215	2,8

Anmerkungen: 1) $1D = 10^{-18} \text{ c g s cm} = 3,30 \cdot 10^{-30} \text{ Cbm}$ 2) r_1, r_2  3) $w_D = 1,32 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$

4) $\epsilon \neq \epsilon_\infty$ für $T < 80 \text{ K}$ [35]

IV. Meßergebnisse

1. Polarisierung während der Kondensation

Es wurden Kondensate der Gase Ne, Ar, N₂, CO₂, CO, NO, SO₂, (CH₃)₂CO, H₂O, N₂O und NH₃ untersucht.

Bei den Gasen Ne, Ar, N₂ und CO₂, die kein Dipolmoment haben, wurden keine Aufladungserscheinungen beobachtet.

Bei der Kondensation der Gase CO, NO, SO₂, (CH₃)₂CO, H₂O, N₂O und NH₃, die Dipolmomente zwischen 0,1 D und 2,7 D haben (siehe Tabelle 2, Seite 17) wurden die Influenzströme I_g auf das Gitter gemessen und das Verhältnis der Influenzströme I_g zur Kondensationsrate $\dot{M}$ ermittelt.

In Abb.6 (Tabelle 10 im Anhang) sind die Meßergebnisse für CO dargestellt. Es wurden acht Meßreihen mit unterschiedlicher, bei der einzelnen Meßreihe jeweils konstanter Kondensationsrate $\dot{M}$ bei schrittweise geänderter Kondensationstemperatur durchgeführt. Ein Teil dieser Meßreihen wurde bei Temperaturen von 4 bis 7 K begonnen und bei schrittweiser Erhöhung der Kondensationstemperatur gemessen, die anderen wurden bei 18 bis 22 K begonnen und bei schrittweiser Erniedrigung der Temperatur gemessen (siehe Tabelle 10). Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergab sich immer der gleiche Kurvenverlauf.

Bei 4 K fließt ein hoher positiver Strom von Influenzladung auf das Gitter, d.h. es bildet sich ein Kondensat mit großer negativer Oberflächenladung aus. Mit steigender Kondensationstemperatur nimmt der Gitterstrom ab. Bei 8,5 K verschwindet der Gitterstrom, d.h. die Kondensatschichten, die bei dieser Temperatur neu gebildet werden, zeigen keine Oberflächenladung mehr. Potentialmessungen haben ergeben, daß die Polarisation und damit die Oberflächenladung der bei tieferen Temperaturen kondensierten Schichten erhalten bleibt. Über diesen polarisierten Schichten bildet sich aber bei 8,5 K ein neutrales Kondensat und bei etwas höheren Temperaturen sogar ein Kondensat

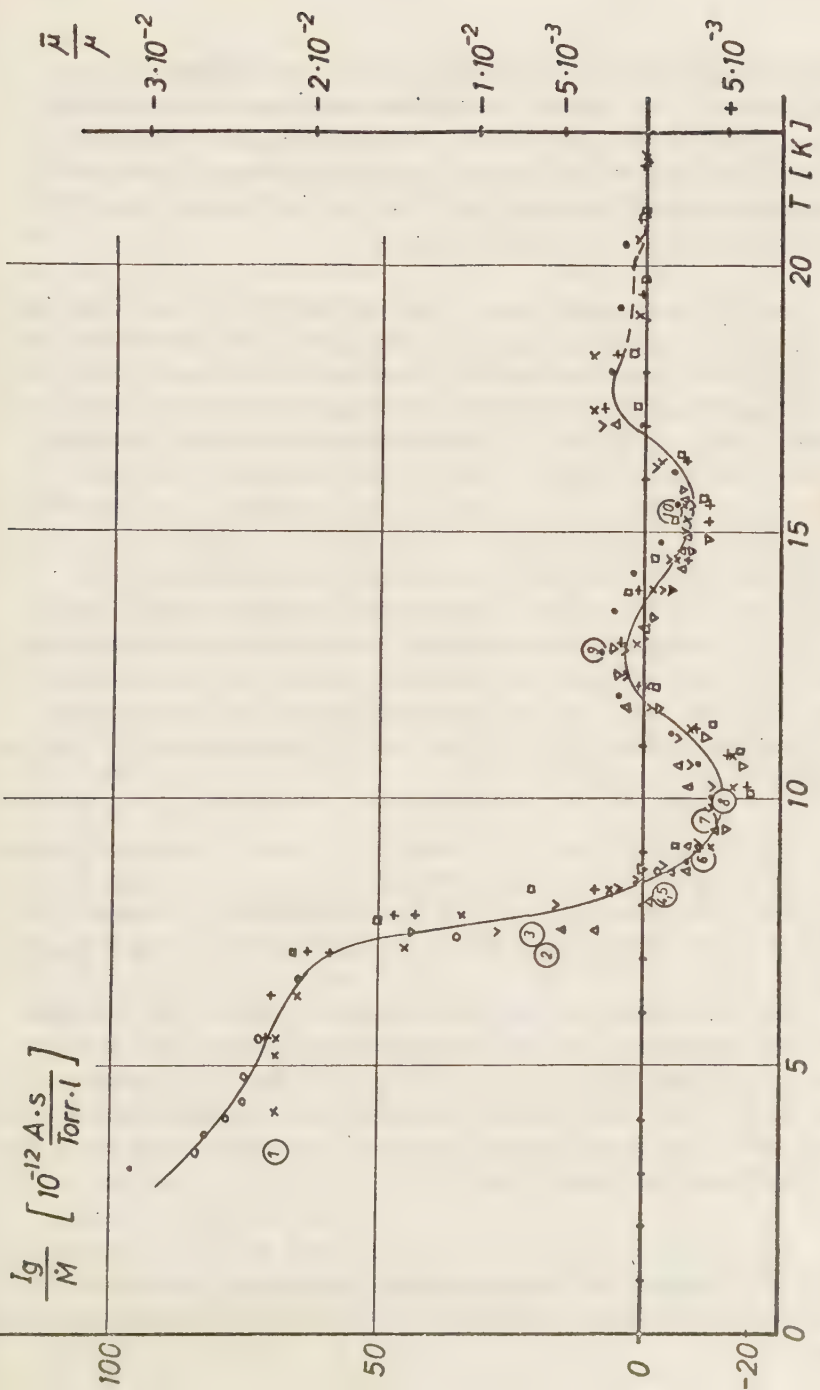


Abb.6: Polarisierung von CO in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur

mit entgegengesetzter Polarisierung, d.h. mit positiver Oberflächenladung. Mit weiter steigender Kondensationstemperatur ergeben sich noch drei weitere Vorzeichenwechsel. Bei den Temperaturen von 10 und 15,5 K zeigen sich Maxima positiver Oberflächenladung, während bei 12,5 und 18 K Maxima negativer Oberflächenladung beobachtet werden.

Daß die Unterlage keinen Einfluß auf die Art der sich ausbildenden Oberflächenladung hat, wird auch durch die Messungen gezeigt, bei denen jeweils bei einer bestimmten Temperatur auf die saubere Kondensationsfläche aufkondensiert wurde. Diese Punkte (1 bis 10 in Abb.6) liegen ebenfalls auf der Meßkurve. Zur weiteren Bestätigung dieser Erscheinung wurde auf ein Kondensat von Wasser mit negativer Oberflächenladung bei 10 K Kohlenmonoxyd aufkondensiert. Die Kohlenmonoxydschichten zeigten sofort eine positive Oberflächenladung. Das durch das H_2O -Kondensat bedingte negative Oberflächenpotential wurde dadurch bei fortschreitender Kondensation von Kohlenmonoxyd vermindert. Das Verhältnis $I_g/\dot{M}$ für Kohlenmonoxyd ergab den bekannten Wert für 10 K. Auch verschiedene Materialien des Kondensatträgers wie Glas und Silber, die während der Vorversuche erprobt wurden, hatten keinen Einfluß.

Die Kondensationsrate $\dot{M}$ wurde bei diesen Versuchen zwischen $2,5 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s variiert. Im gleichen Maße ändert sich der Gitterstrom I_g , so daß das Verhältnis $I_g/\dot{M}$ immer den für die Kondensationstemperatur charakteristischen Wert annahm.

Bei den Messungen lag der Kondensatträger im allgemeinen auf Erdoberpotential. In einigen Fällen wurde jedoch, wie bereits erwähnt, zu Testzwecken das Potential des Kondensatträgers zwischen - 2000 und + 2000 V variiert. Diese hohen Feldstärken von $5 \cdot 10^3$ V/cm hatten keinen meßbaren Einfluß auf den Strom der Influenzladung auf das Gitter.

Das Verhältnis $I_g/\dot{M}$ ist also nur eine Funktion der Temperatur und im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Kondensationsrate, der Unterlage sowie der Feldstärke im Kondensationsraum.

Die höchste Temperatur, bei der noch ein meßbarer Gitterstrom registriert werden konnte, war ca. 20 K. Wenn ein polarisiertes Kondensat, das bei einer tieferen Temperatur erzeugt worden ist, langsam aufgewärmt wird, bleibt die Oberflächenladung bis 14,5 K konstant. Bei höheren Temperaturen beginnt das Kondensat zu entpolarisieren und bei 18 K ist die Polarisation völlig verschwunden. Die Oberflächenladung, die sich bei der Kondensation oberhalb von 14,5 K einstellt, ist nicht stabil, sondern nimmt nach Beendigung der Kondensation mit der Zeit ab. Dementsprechend sind bei den Kondensationsmessungen oberhalb von 15 K nach Temperaturänderungen kurze Einstellzeiten zur Ausbildung eines stationären Stromes I_g erforderlich. Unterhalb von 15 K stellt sich der Gitterstrom dagegen augenblicklich auf den neuen Wert ein.

Der Dampfdruck von CO bei 20 K ist kleiner als 10^{-13} Torr, d.h. die Depolarisierung geschieht praktisch ohne Verdampfung des Kondensates, obwohl die Messungen bei laufender Vakuumpumpe durchgeführt wurden.

Beim erneuten Abkühlen des Kondensates bildet sich die Polarisierung nicht wieder aus. Auch elektrische Felder von 10^4 V/cm konnten während des Abkühlens keine meßbare Polarisation bewirken.

Die Untersuchung der Gase NO, SO₂, (CH₃)₂CO und H₂O führte zu ähnlichen Ergebnissen. Die Temperaturabhängigkeit von I_g/M für diese Gase ist in den Abb. 7 bis 10 (Tabelle 11 bis 14 im Anhang) dargestellt. Neben den Meßreihen mit konstanter Kondensationsrate M und schrittweise geänderter Kondensationstemperatur wurden zahlreiche Einzelmessungen bei jeweils nur einer Kondensationstemperatur durchgeführt (in den Abb. 7 bis 10 sowie 12 und 13 durch eine Zahl im Kreis gekennzeichnet). Bei diesen Einzelmessungen wurde im allgemeinen auf ein bereits vorhandenes Kondensat aufkondensiert.

In Abb. 11 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt. Mit steigender Temperatur nehmen im Mittel die Absolutwerte für

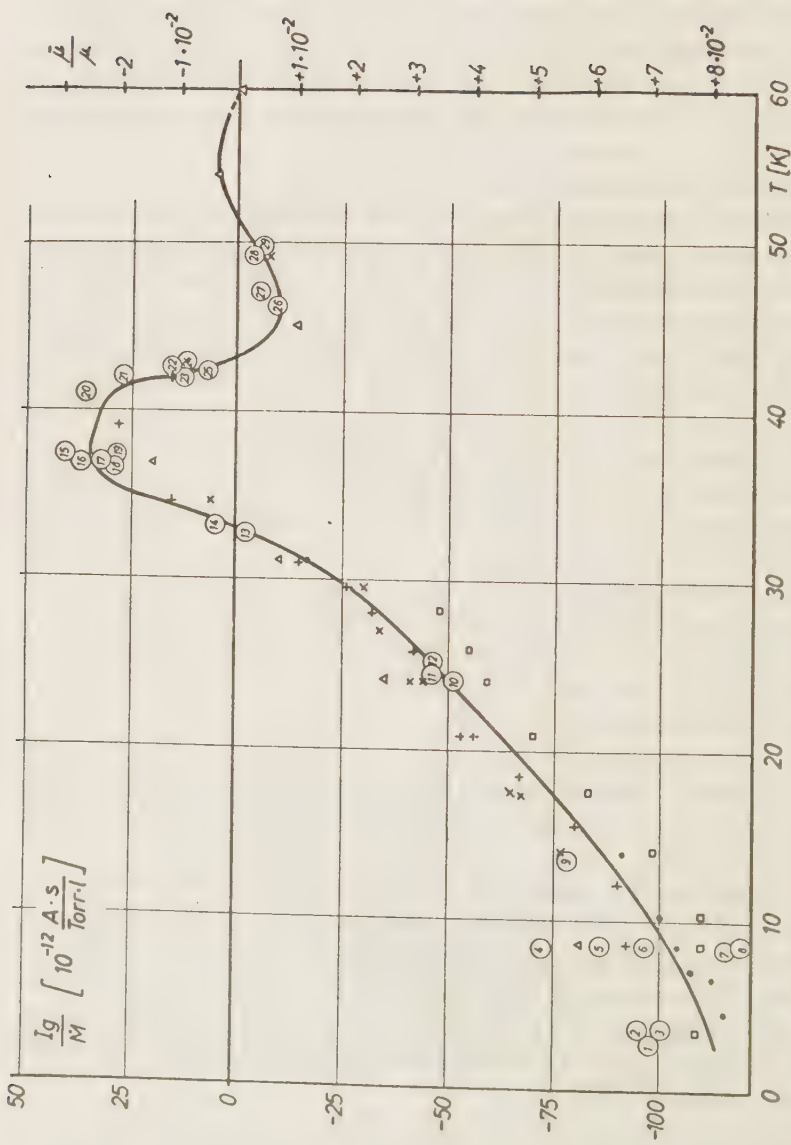


Abb.7: Polarisierung von NO in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur

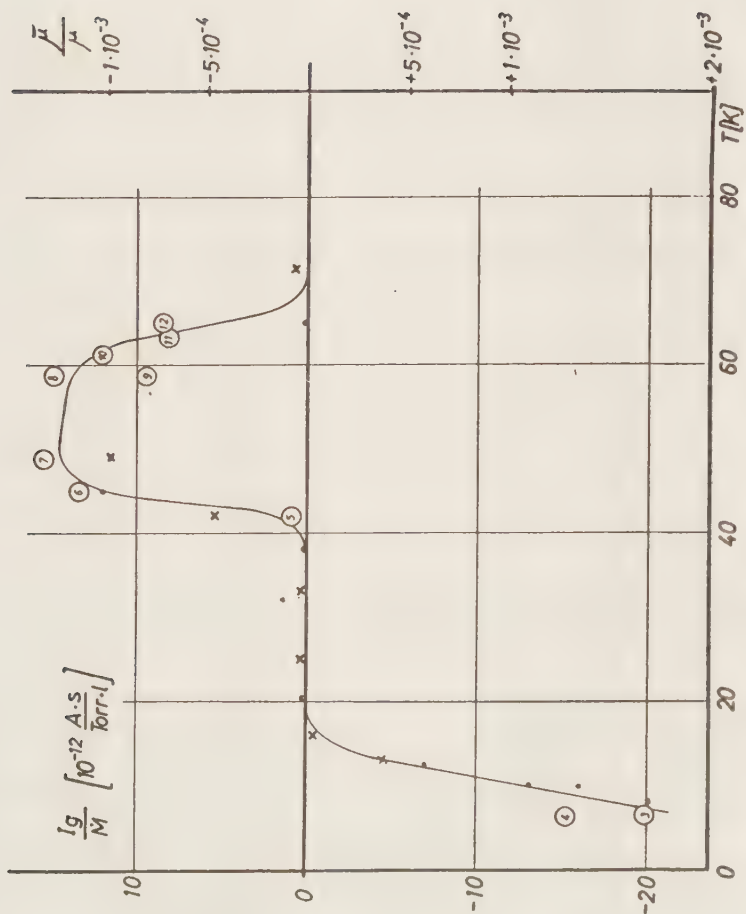


Abb.8: Polarisation von SO_2 in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur

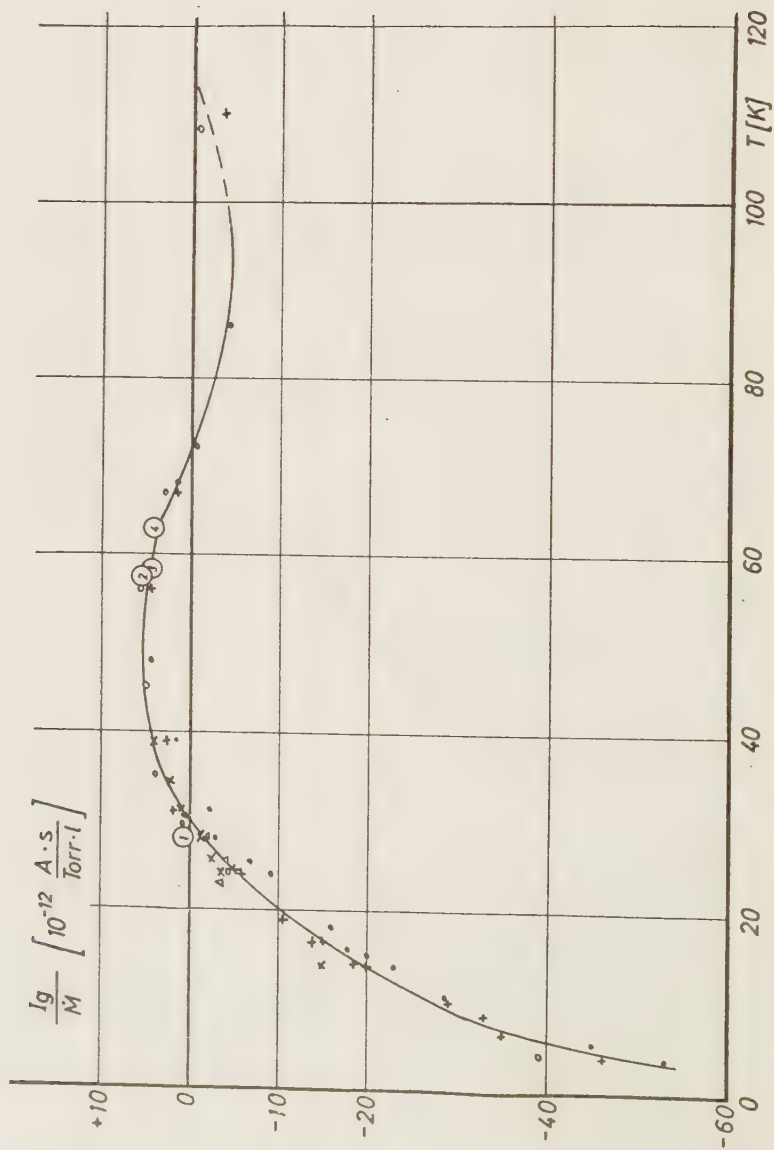


Abb. 2: Polarisierung von $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur

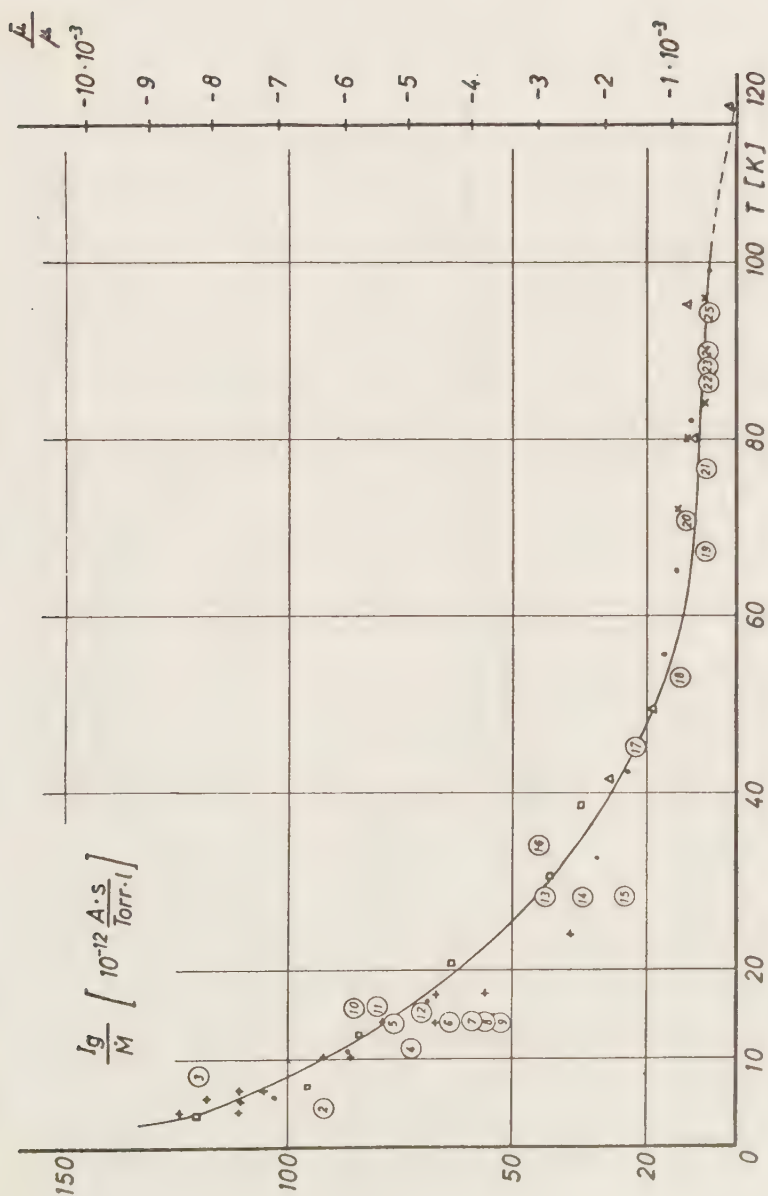


abb.10: Polarisation von H_2O in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur

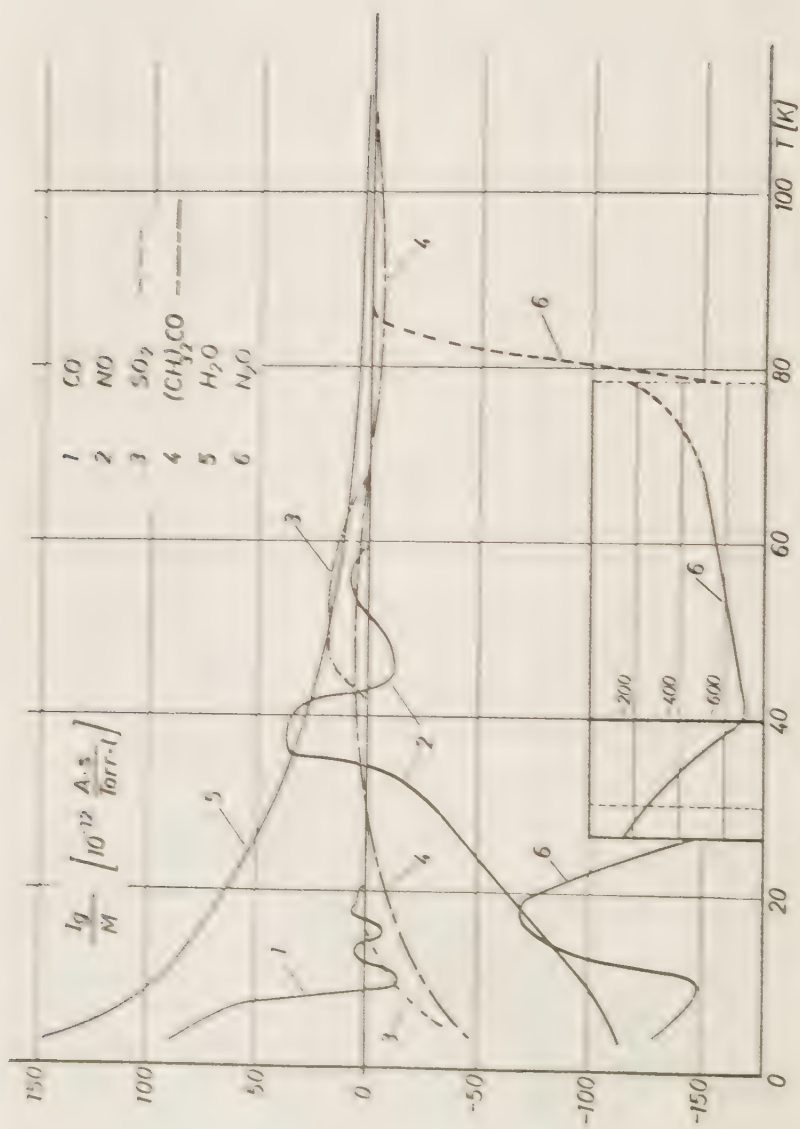


Abb. 72: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der untersuchten Gase

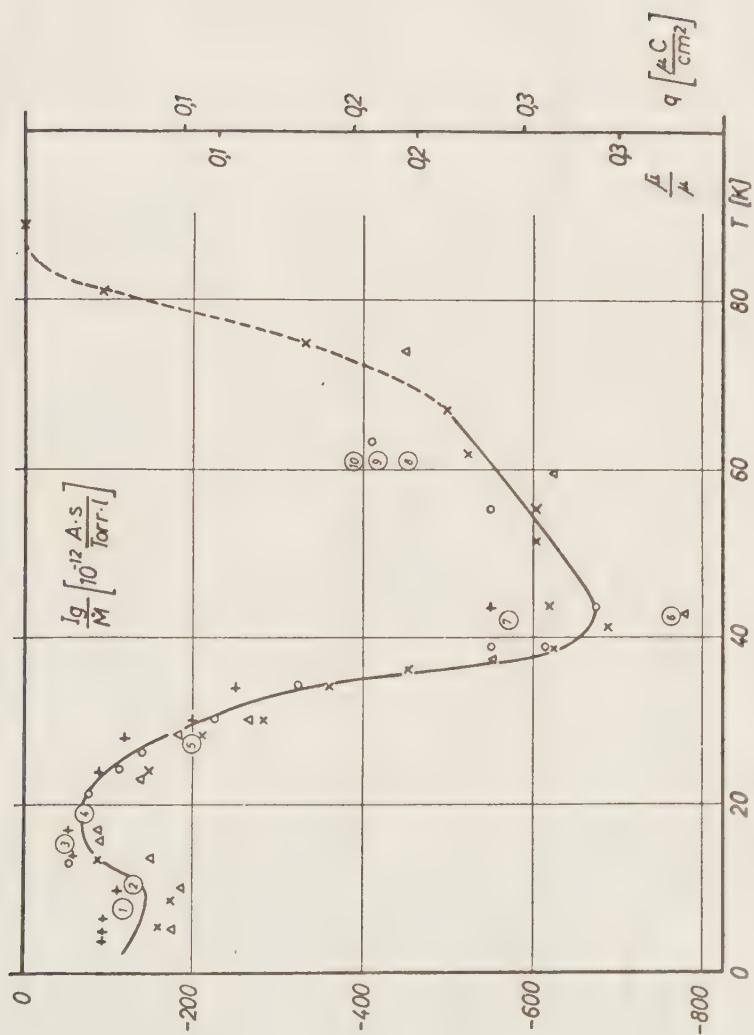


Abb. 12: Polarisierung von N_2O in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur

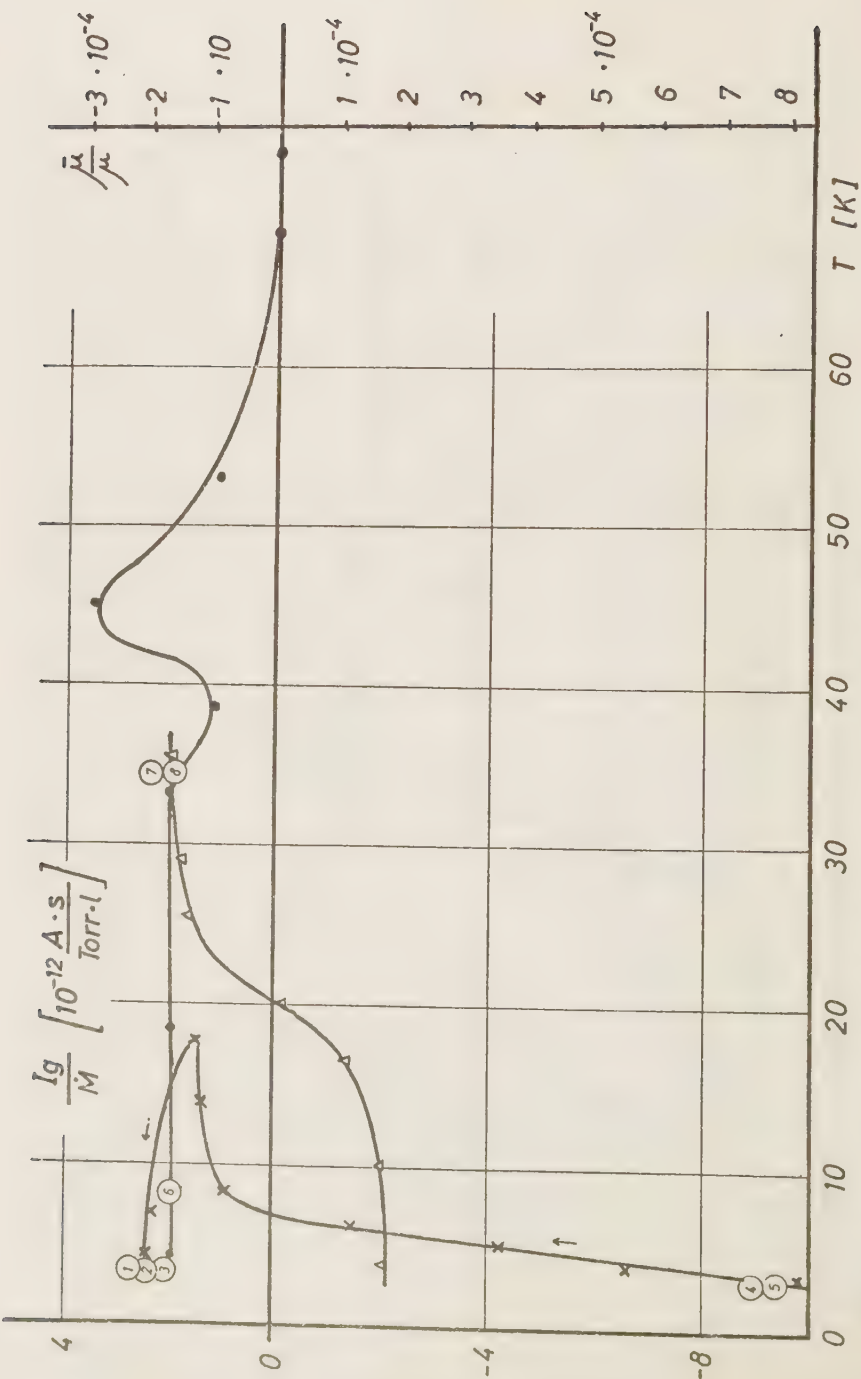


Abb. 13: Polarisierung von NH_3 in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur

I_g/M ab. Bei NO , SO_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ wechselt das Vorzeichen der Polarisation. Bei H_2O fließen dagegen nur Ströme von positiven Influenzladungen auf das Gitter und es bildet sich unterhalb von 100 K immer eine negative Oberflächenladung aus. Die Dampfdrücke der Kondensate von NO , SO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ und H_2O waren bei den jeweils höchsten Temperaturen, bei denen noch eine Polarisation beobachtet werden konnte, immer kleiner als 10^{-10} Torr.

In Abb.11 sind zum Vergleich auch die bei der Kondensation von N_2O gemessenen Werte mit eingetragen, die in Abb.12 (Tabelle 15 im Anhang) im einzelnen dargestellt sind. Bei der Kondensation von N_2O wurden im Bereich von 30 bis 80 K erheblich größere Werte für I_g/M erreicht als bei den anderen Gasen. Die in diesem Temperaturbereich erzeugte Polarisation von N_2O war im Gegensatz zur Polarisation der anderen Gase stabil, d.h. sie verschwand erst beim Verdampfen des Kondensates. Es ist zu beachten, daß der Dampfdruck von N_2O zwischen 70 und 90 K von 10^{-9} Torr auf etwa 10^{-4} Torr ansteigt. Da alle Messungen bei laufender Diffusionspumpe durchgeführt wurden, wird der steile Abfall der Kurve bei höheren Temperaturen wahrscheinlich dadurch verursacht, daß mit steigender Temperatur ein immer größerer Anteil der eingelassenen Gasmenge durch die Diffusionspumpe abgepumpt wird. Der gestrichelte Teil der Kurve gibt demzufolge nicht den wahren Verlauf der Polarisation wieder.

Untersuchungen an NH_3 zeigten, daß sich auch bei diesem Gas eine Polarisation ergibt (Abb.13, Tabelle 16 im Anhang). Die Messungen führten aber nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Es scheint hier ein gewisser Einfluß der bereits vorhandenen Kondensatschichten vorzuliegen. Die Polarisation von NH_3 wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Da $\bar{\mu}/\mu$ proportional ist zu I_g/M wurde in Abb.6 bis 8, 10 sowie 12 und 13 rechts die entsprechende Ordinate eingezeichnet. In Abb.14 sind die Meßergebnisse in der Darstellung $\bar{\mu}/\mu = f(T)$ wiedergegeben. Das Vorzeichen von $\bar{\mu}/\mu$ wurde für diese Darstellung so gewählt, daß den Kurvenzügen oberhalb der Temperaturachse eine positive Oberflächenladung entspricht und den

Kurven unterhalb der Temperaturachse eine negative Oberflächenladung.

Diese Abbildung zeigt noch deutlicher als Abb. 11, daß die Gase mit geringem Dipolmoment CO, NO, N₂O in viel stärkerem Maße polarisieren als die Gase H₂O und SO₂, die sehr viel größere Dipolmomente haben. Bei der Kondensation von N₂O wird sogar ein Verhältnis von $\bar{\mu}/\mu = 0,3$ erreicht. Das ist eine sehr starke Polarisation, insbesondere, da auf Grund der Kondensatstruktur nur ein Maximalwert von $\bar{\mu}/\mu = 0,5$ erreicht werden kann (siehe Seite 47).

Bei Kohlenmonoxid ist der Polarisationsgrad im allgemeinen kleiner als $\bar{\mu}/\mu = 0,01$. Diese geringe Polarisation bewirkt aber während der Kondensation einen gut meßbaren Strom von Influenzladung auf das Gitter, ca. $30 \cdot 10^{-12}$ A s/Torr l, und bei einer Kondensatstärke von $x = 10^{-3}$ cm ein Oberflächenpotential von 60 V ($q = 5 \cdot 10^{-9}$ Cb/cm²).

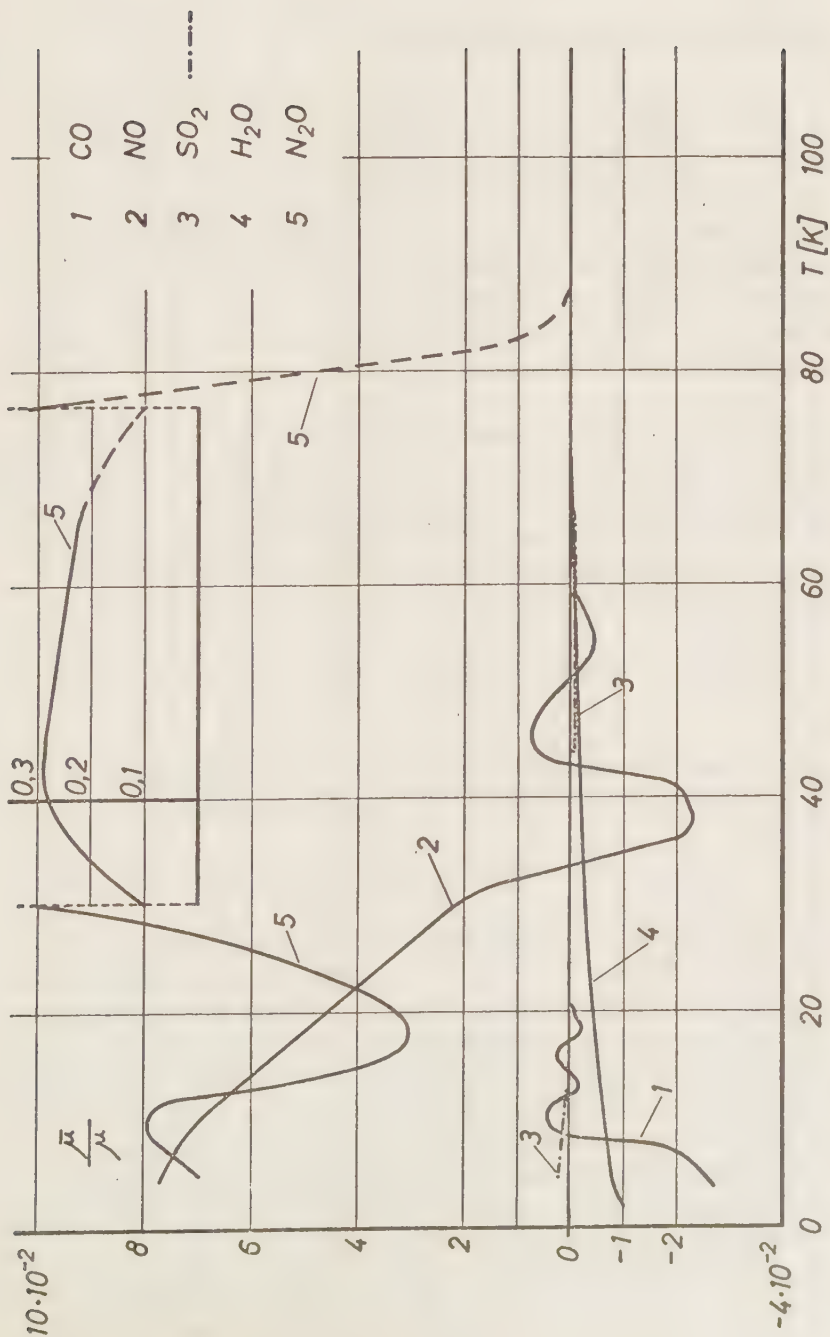


Abb. 14: Der Polarisationsgrad der untersuchten Gase in Abhängigkeit von der Kondensations-
temperatur

2. Entpolarisierung der Kondensate

Neben der Polarisierung während der Kondensation wurde auch die Entpolarisierung während des Aufwärmens von Kondensaten der Gase CO , H_2O , SO_2 und NO untersucht. Die Kondensate wurden ausgehend von der Kondensationstemperatur T_k schrittweise erwärmt und dann bei konstanter Temperatur die zeitliche Änderung des Oberflächenpotentials U gemessen. Bei konstanter Kondensatdicke ist das Oberflächenpotential ein Maß für die Ladungsdichte q der Kondensatoberfläche und für das mittlere Dipolmoment $\bar{\mu}$ des Kondensates.

Abb.15 zeigt die Abnahme des Oberflächenpotentials U eines CO -Kondensates, das bei 9,3 K erzeugt wurde, bei verschiedenen Entpolarisierungstemperaturen. In der Darstellung $\ln(U(T,t)) = f(t)$ ergeben sich Geraden, d.h. es handelt sich hier um eine Umwandlung erster Ordnung. Für die Zeitabhängigkeit des Oberflächenpotentials gilt damit:

$$\ln(U(T,t)) = \ln(U_0) - k(T) t \quad \text{bzw.} \quad U(T,t) = U_0 e^{-k(T) t}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitsfaktors $k(T)$ wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k(T) = k_0 e^{-E/RT} \quad \text{bzw.} \quad \ln(k(T)) = \ln(k_0) - \frac{E}{RT}$$

Darin ist E die für die Umwandlung charakteristische Aktivierungsenergie. In Abb.16 (Tabelle 3) sind die Ergebnisse der Meßreihen an CO -Kondensaten, die bei verschiedenen Temperaturen T_k erzeugt wurden, in der Darstellung $\ln(k(T)) = f(1/T)$ zusammengefaßt. Es wurden sowohl Kondensate mit positivem wie auch mit negativem Oberflächenpotential untersucht. Eine merkliche Entpolarisierung setzte erst bei etwa 15 K ein. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsfaktoren ergeben sich durchweg Geraden, aus deren Anstieg die Aktivierungsenergie E für die Entpolarisierung bestimmt wurde. Sie nimmt mit steigender Kondensationstemperatur von 600 auf 850 cal/Mol zu.

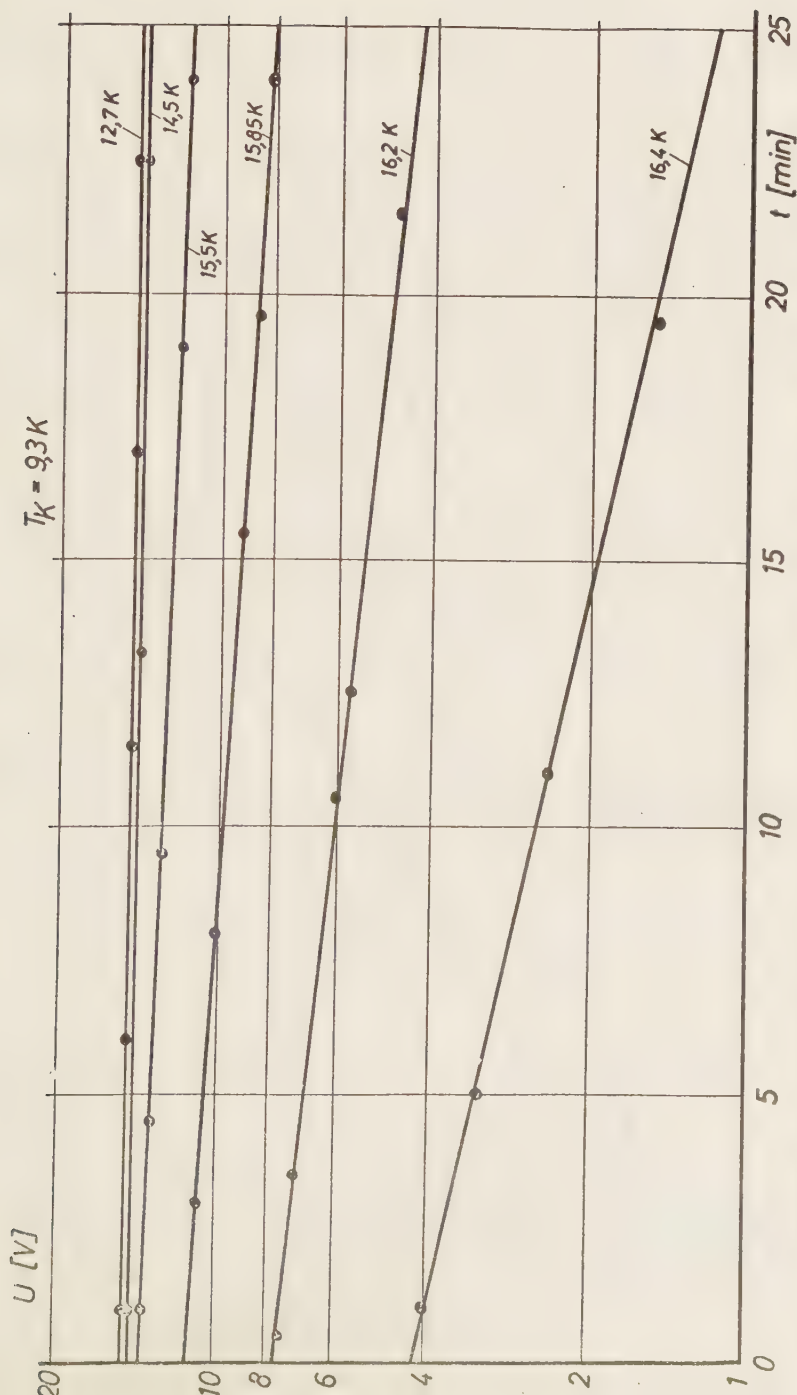


Abb. 15: Abnahme des Oberflächenpotentials von CO während der Entpolarisierung bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 3: Aktivierungsenergie für die Entpolarisierung der CO-Kondensate

Meß- reihe	T_k	sign (U)	$\dot{M}$	M	E
	K		$\frac{\text{Torr l}}{\text{s}}$	Torr l	$\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$
•	3,36	-	$4 \cdot 10^{-3}$	0,9	600
•	6,9	-	$6 \cdot 10^{-4}$	0,7	580
▲	7,0	-	$8 \cdot 10^{-4}$		710
▲	8,1	+	$5 \cdot 10^{-3}$	2,4	710
•	9,3	+	$3 \cdot 10^{-3}$	1,7	920
+	10	+	$7 \cdot 10^{-3}$		850
x	15,4	+	$1 \cdot 10^{-2}$	7,4	860
•	15,4	+	$3 \cdot 10^{-2}$	6,7	860

$\dot{M}$: Kondensationsrate

M: Kondensatmenge

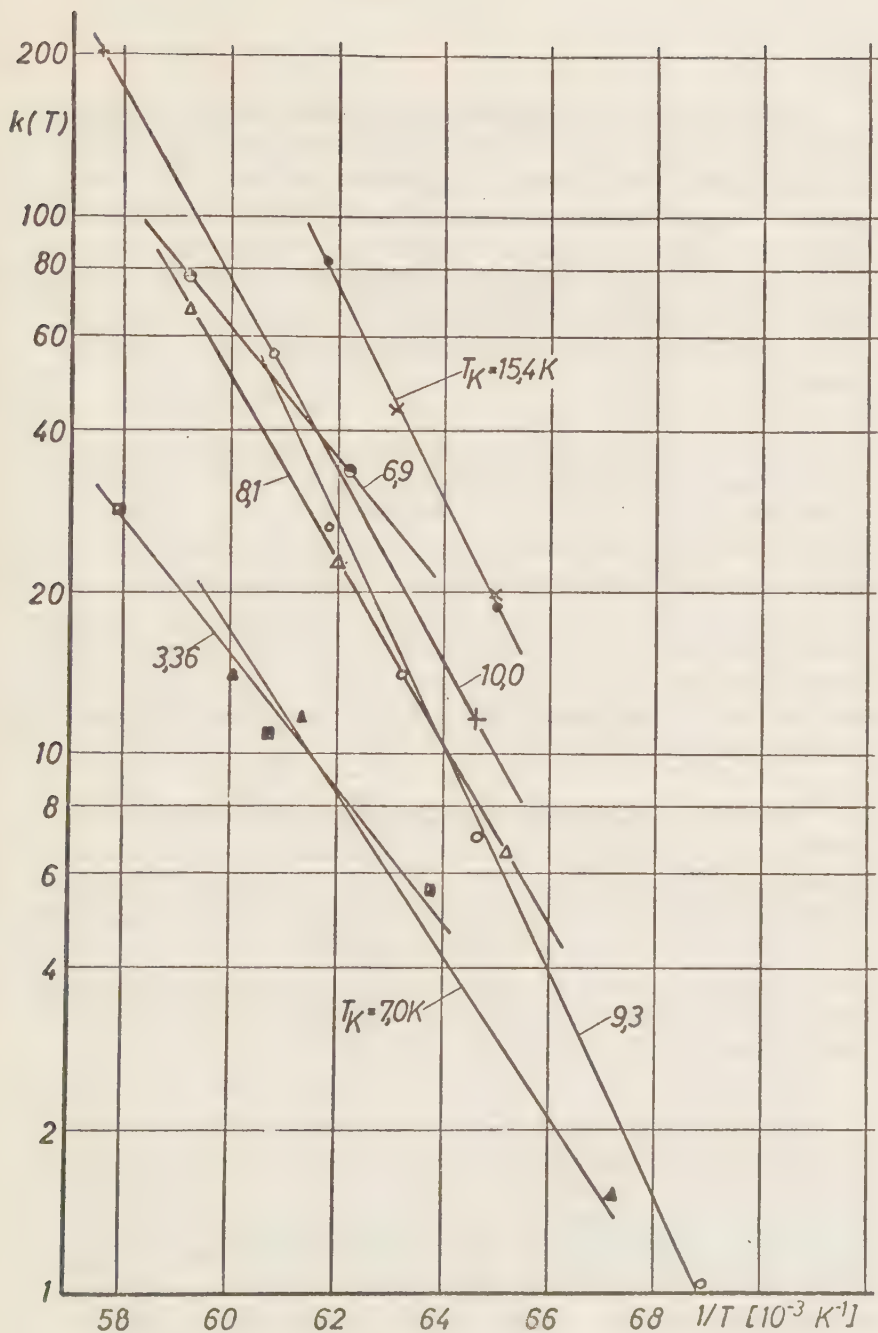


Abb. 16: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsfaktoren bei der Entpolarisierung von CO

Abb.17 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsfaktoren, die bei der Entpolarisierung von SO_2 -Kondensaten mit negativer Oberflächenladung gemessen wurden. Auch hier scheint die Aktivierungsenergie mit steigender Kondensations-temperatur etwas zuzunehmen (Tabelle 4). SO_2 -Kondensate mit positiver Oberflächenladung entpolarisierten beim Aufwärmen so schnell, daß sich kein thermisches Gleichgewicht einstellen konnte und daher auch keine Messungen durchgeführt werden konnten.

Versuche an H_2O ergaben, daß die Entpolarisierung von bei tiefen Temperaturen erzeugten Kondensaten bereits bei 20 K einsetzte. Im Bereich von 20 K bis ca. 60 K entpolarisierten diese Kondensate vollständig. Die Geschwindigkeitsfaktoren streuen in einem weiten Bereich und ergeben in der Darstellung $\ln(k(T)) = f(1/T)$ keine Geraden. Für Kondensate, die bei Temperaturen oberhalb 60 K erzeugt wurden, nimmt die Streuung der Meßwerte ab und man erhält die in Tabelle 5 und Abb.18 dargestellten Werte. Es ergibt sich eine mittlere Aktivierungsenergie von $E = 550 \text{ cal/Mol}$.

NO zeigte ein anderes Entpolarisierungsverhalten als die anderen Gase. An Kondensaten, die unterhalb von 30 K erzeugt wurden, wurden nicht die allein von der Temperatur abhängigen Entpolarisierungsgeschwindigkeiten beobachtet. Beim schrittweisen Aufwärmen trat nur eine teilweise Entpolarisierung auf, die in kurzer Zeit zu den jeweils stationären Werten für die Oberflächenladung führte. Oberhalb von 30 K verschwand die Oberflächenladung vollständig.

Die Entpolarisierung von NO -Kondensaten, die oberhalb von 30 K erzeugt wurden, begann im Bereich von 49 K bis 53 K und war bei ca. 62 K abgeschlossen. Die positive Oberflächenladung verschwand bereits bei etwas tieferen Temperaturen als die negative Oberflächenladung. Bei einigen Kondensaten zeigte sich daher im Bereich von 46 bis 50 K eine Zunahme der negativen Oberflächenladung.

Tabelle 4: Aktivierungsenergie für die Entpolarisierung der SO_2 -Kondensate

Meß- reihe	T_k	$\dot{M}$	M	E
	K	$\frac{\text{Torr l}}{\text{s}}$	Torr l	$\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$
○	45	$3,2 \cdot 10^{-3}$	1,5	2600
•	48	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,6	2000
△	63	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,2	3000

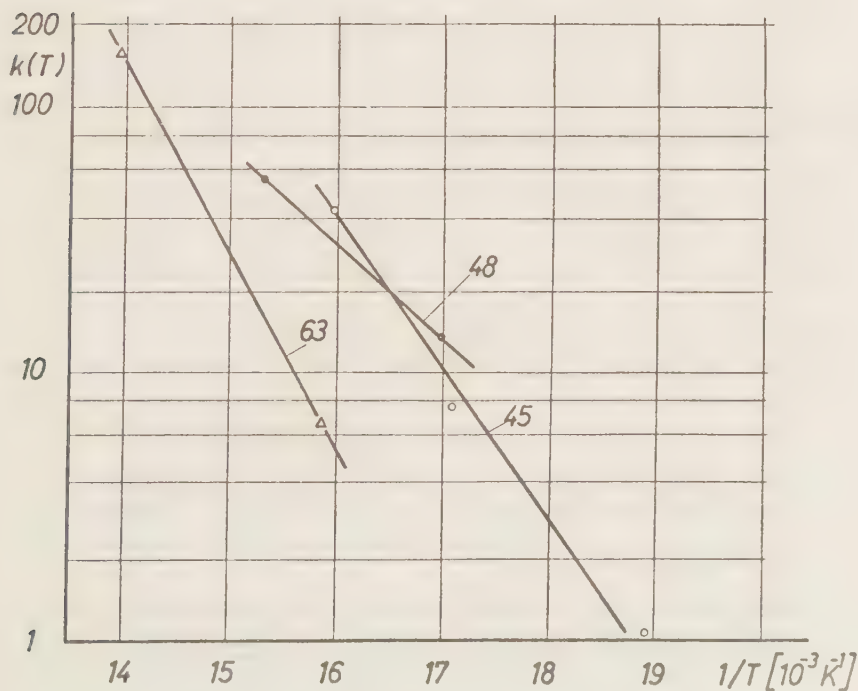


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsfaktoren bei der Entpolarisierung der SO_2 -Kondensate

Tabelle 5: Aktivierungsenergie für die Entpolarisierung der H_2O -Kondensate

Meß- reihe	T_k K	$\dot{M}$ $\frac{\text{Porr l}}{s}$	N Porr l	E $\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$
•	67	$1,4 \cdot 10^{-2}$	5,1	} 350
o	71	$7 \cdot 10^{-4}$	9,7	
x	95	$1 \cdot 10^{-2}$	3,0	

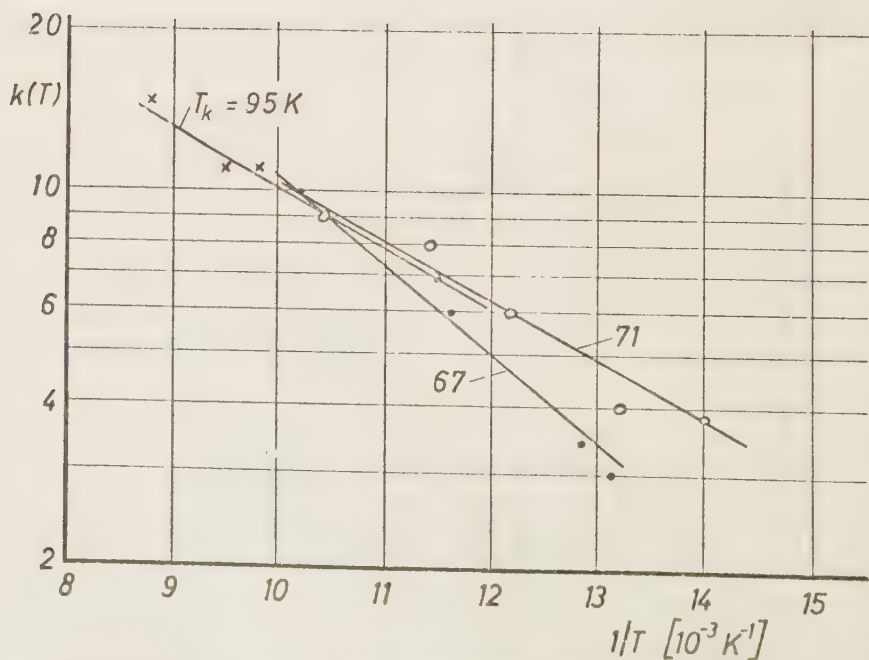


Abb. 18: Temperatureabhängigkeit der Geschwindigkeitsfaktoren bei der Entpolarisierung der H_2O -Kondensate

V. Diskussion der Meßergebnisse

1. Entpolarisierung der Kondensate

Die beobachteten Aufladungserscheinungen werden, wie weiter oben gezeigt wurde, durch eine bevorzugte Ausrichtung der Moleküle bewirkt. Demzufolge muß während der Entpolarisierung ein Teil der Moleküle im Kondensat gedreht werden. Die aus den vorliegenden Messungen bestimmte Aktivierungsenergie für die Entpolarisierung sollte dann mit der aus optischen oder dielektrischen Daten bestimmten Aktivierungsenergie für die Drehung der Moleküle im Kristall vergleichbar sein.

Bei dem Vergleich muß aber berücksichtigt werden, daß die hier untersuchten Kondensate bei tiefen Temperaturen erzeugt wurden. Mit sinkender Kondensationstemperatur nimmt die Keimbildungshäufigkeit zu und entsprechend nimmt die mittlere Kristallitgröße ab, d.h. die Kondensate werden feinkristallin oder sogar amorph und die Anzahl der geordneten Nachbarmoleküle nimmt im Mittel ab. Daraus erklärt sich, daß die Kondensate umso leichter entpolarisieren und eine umso kleinere Aktivierungsenergie für die Entpolarisierung haben, je tiefer die Erzeugungstemperatur ist.

Diese Erscheinung wurde bei allen untersuchten Gasen beobachtet. Die Ergebnisse für die Entpolarisierung der Gase NO, SO₂, H₂O und CO sollen im folgenden im einzelnen diskutiert werden. Bei NO und SO₂ konnte die Aktivierungsenergie der bei den tiefsten Temperaturen erzeugten Kondensate nicht mehr gemessen werden, da die Entpolarisierung wegen der geringen Aktivierungsenergie zu schnell erfolgte.

Bei der Diskussion der Meßergebnisse für die Kondensation von NO muß berücksichtigt werden, daß im Kondensat im Gegensatz zur Gasphase NO im Gleichgewicht vollständig dimerisiert ist. Während der Kondensation treffen einzelne NO-Moleküle auf die Kondensationsfläche auf und werden eventuell zum Teil auch als einzelne NO-Moleküle in das Kondensat eingebaut. Beim Erwärmen

wird sich dann das Kondensat umlagern bis die vollständige Dimerisierung erreicht ist. Diese Erscheinungen können dazu beitragen, daß die Entpolarisierung von NO-Kondensaten nicht wie eine Umwandlung erster Ordnung verläuft.

Bei CO zeigt sich die Abnahme der Aktivierungsenergie mit sinkender Kondensationstemperatur besonders deutlich. Auf Grund dieser Temperaturabhängigkeit kann man annehmen, daß die Aktivierungsenergie für das Umklappen eines CO-Moleküls im idealen CO-Kristall bei oder etwas über 1000 cal/Mol liegt. Dieses Ergebnis steht in recht guter Übereinstimmung mit der aus spektroskopischen Daten abgeschätzten Aktivierungsenergie von 1700 cal/Mol [10], wenn man berücksichtigt, daß diese Abschätzung wegen der darin enthaltenen Annahmen über den Potentialverlauf (vgl. Seite 54) verhältnismäßig unsicher ist.

Die Struktur von H₂O-Kondensaten mit Erzeugungstemperaturen bis herunter zu 20 K wurde von verschiedenen Autoren mit röntgenographischen und kalorimetrischen Methoden untersucht [11,12]. Unterhalb von 110 K entstehen Kondensate, die keine Gitterstruktur erkennen lassen, sondern amorph oder zumindest sehr kleinkristallin ($d < 100 \text{ \AA}$) sind. Die bei sehr tiefen Temperaturen erzeugten Kondensate ($T_k < 60 \text{ K}$) haben eine große innere Oberfläche. Aus der Wärmetönung beim Aufwärmen und aus Adsorptionsversuchen ergibt sich, daß die innere Oberfläche des Kondensates beim Aufwärmen von 20 K bis ca. 130 K kontinuierlich abnimmt und schließlich fast völlig verschwindet [12].

Eine Polarisierung während der Kondensation von H₂O tritt nur bei Kondensationstemperaturen unterhalb von 110 K auf, in dem Bereich also, in dem amorphe Kondensate entstehen. Die unregelmäßigen Entpolarisierungserscheinungen, die an H₂O-Kondensaten mit Erzeugungstemperaturen unterhalb von 60 K beobachtet wurden, sind möglicherweise auf eine Umkondensation des amorphen Kondensates zurückzuführen, die zur Verminderung der inneren Oberfläche führt. Für Kondensate mit Erzeugungstemperaturen oberhalb von 60 K ergibt sich die Aktivierungsenergie der Entpolarisierung im Mittel zu 550 cal/Mol.

Die Aktivierungsenergien für verschiedene Drehungen der H_2O -Moleküle bzw. Ladungstransportphänomene im Kristall wurden aus den dielektrischen Eigenschaften von Eis, vorwiegend der hexagonalen Modifikation von Eis I, bestimmt. Bei reinem Eis ergeben sich für die dielektrische Relaxation Aktivierungsenergien von $E = 13$ bis 14 kcal/Mol [13,14]. Die Kinetik dieser Molekülbewegungen ist nicht geklärt [14]. Die hier bestimmte Aktivierungsenergie der Entpolarisierung kann in der Aktivierungsenergie der dielektrischen Relaxation enthalten sein.

Der Vergleich der vorliegenden Messungen an H_2O wird dadurch erschwert, daß unterhalb von 110 K amorphe Kondensate entstehen während alle bisher bekannten Messungen an kristallinen Proben durchgeführt wurden. Es sei trotzdem erwähnt, daß auch an polarisierten Eiskristallen beim Aufwärmen zwischen 100 und 110 K Strommaxima beobachtet wurden (siehe [15]).

2. Stabilität der polarisierten Kondensate

Die Kristallstruktur der α -Phase von CO ($T < 61,5 \text{ K}$) sowie die Kristallstruktur von N_2O und CO_2 und die bei tiefen Temperaturen stabile α -Phase von N_2 sind nahezu identisch [16,17]. Es sind kubisch flächenzentrierte Gitter, in denen die Moleküle in den Richtungen der Raumdiagonalen ausgerichtet sind, so daß jeweils zwei benachbarte Moleküle ungefähr senkrecht zueinander stehen (siehe Abb.19). Für die Kristallstruktur ist die hohe Quadrupolwechselwirkungsenergie der Moleküle charakteristisch, die 10 bis 20% der gesamten Verdampfungsenergie ausmacht [16]. Innerhalb dieses Gitters nehmen die Moleküle nach einer Drehung um 180° jeweils wieder eine Lage mit gleicher Quadrupolwechselwirkungsenergie ein, d.h. es gibt zwei Gleichgewichtslagen. Es ist bis jetzt noch nicht geklärt, ob die Mittelpunkte der Moleküle von CO und N_2 mit den Gitterpunkten zusammenfallen (T_h^6) oder etwas verschoben sind (T^4) [16,17]. Diese geringe Verschiebung hat auf die Wechselwirkungsenergien aber fast keinen Einfluß.

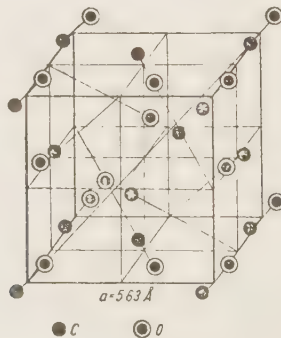


Abb.19: Kristallstruktur von α -CO [17]

Die bei CO und N_2O neben der Quadrupolwechselwirkungsenergie vorhandene Dipolwechselwirkungsenergie beträgt nur 0,0% der Gitterenergie. Auf Grund der Dipolwechselwirkung ist jedoch die in Abb.19 dargestellte Anordnung der Moleküle in der Gleich-

gewichtslage energetisch bevorzugt [17]. Die Dipolmomente der Moleküle kompensieren sich in einem derart geordneten Kristall, so daß der Kristall kein Dipolmoment hat. Wie im folgenden gezeigt wird, kann sich diese energetisch bevorzugte Anordnung jedoch praktisch nicht einstellen.

Wenn die Dipole in ihrer Ausrichtung völlig ungeordnet sind, verschwindet die gesamte Dipolwechselwirkungsenergie. Die Energiedifferenz ΔE zwischen dem geordneten und dem ungeordneten Zustand ist damit gleich dieser Dipolwechselwirkungsenergie. Die Curie-Temperatur T_c für den Übergang vom ungeordneten in den geordneten Zustand kann in erster Näherung aus dieser Energiedifferenz berechnet werden:

$$k T_c = 2 \frac{\Delta E}{N}$$

mit N der Anzahl der Mole. Wegen des geringen Betrages der Energiedifferenz ergibt sich für CO eine Curie-Temperatur von nur 5 K [16]. Bei höheren Temperaturen sind die Moleküle ungeordnet auf beide Gleichgewichtslagen verteilt. Erst unterhalb von T_c wäre ein Ordnungsvorgang möglich. Da die Curie-Temperatur jedoch so tief liegt und da außerdem die Energiebarriere zwischen den beiden möglichen Ausrichtungen eines Moleküls sehr groß ist ($E = 1700$ cal/Mol) [10], ist auf Grund der thermischen Energie des Kristalls nur noch ein unmeßbar langsamer Ordnungsvorgang möglich.

Wenn sich die Moleküle bei der Abkühlung eines Kristalls auf 0 K nicht entsprechend dem Grundzustand anordnen können, wird im Kristall eine Unordnung, d.h. eine Restentropie, eingefroren. Die Restentropie kann nach der Boltzmann'schen Gleichung

$$\Delta S = k \ln W$$

berechnet werden, in der W die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Molekülstellungen ist. Für CO und N_2O ergibt sich entsprechend den obigen Betrachtungen $W = 2^{N_A}$. Damit erhält man für beide Kristalle eine Restentropie von

$$\Delta S = R \ln 2 = 1,38 \text{ cal/Mol K} .$$

Restentropien sind nach den obigen Ausführungen bei allen Gasen zu erwarten, bei denen eine Energiedifferenz zwischen verschiedenen Molekülstellungen im Kristall existiert, die klein ist gegenüber der Energiebarriere zwischen diesen Molekülstellungen. In Tabelle 6 sind berechnete und gemessene Werte für die Restentropie der untersuchten Dipolgase zusammengestellt. Bei SO_2 und NH_3 wurde keine Restentropie beobachtet [9].

Tabelle 6: Berechnete und gemessene Werte für die Restentropie

Gas	ΔS_{th}	ΔS_{ex}
	cal/Mol K	
CO	1,38	0,9 [18]; 1,1 [19]
N_2O	1,38	1,14 [20]
NO	—	0,75 [18]
H_2O	0,8 [21,22]	0,82 [23]

Diese Überlegung steht im direkten Zusammenhang mit den hier beobachteten Polarisationserscheinungen, da auch dabei Molekülstellungen, die zu Oberflächenpotentialen und damit im allgemeinen zu erhöhten Kondensatenergien führen, durch genügend hohe Energiebarrieren stabilisiert werden.

Für die Betrachtung der Stabilität der Polarisation ist die Energie eines Dipols E_D im elektrischen Feld $\mathcal{E}$ des polarisierten Kondensates von Interesse. Im folgenden wird diese Größe sowie die elektrostatische Energie $\bar{E}$ des polarisierten Kondensates berechnet.

Für die mittlere Feldstärke $\mathfrak{E}$ gilt $\mathfrak{E} = U/x$. Nur bei Kristallen kann die lokale Feldstärke am Ort eines Moleküls berechnet werden. Sie ist bei kubischer Symmetrie etwas geringer als die mittlere Feldstärke. Für die vorliegende Abschätzung wurde daher die mittlere Feldstärke benutzt.

Mit den Gleichungen (4,6,7) (siehe Seite 14,15) erhält man

$$\mathfrak{E} = \frac{\bar{\mu}n}{\epsilon \epsilon_0} .$$

Für den Vergleich der untersuchten Gase ist es günstig, $\bar{\mu}$ durch $\bar{\mu}/\mu$ zu ersetzen:

$$\mathfrak{E} = \mu \left(\frac{\bar{\mu}}{\mu} \right) \frac{n}{\epsilon \epsilon_0} . \quad (10)$$

Die Energie E_D eines Dipols μ in diesem Feld ist

$$E_D = \mu |\mathfrak{E}| \cos \alpha .$$

Für den Vergleich zieht man zweckmäßigerweise die maximale Energie bei $\cos \alpha = 1$ heran:

$$E_D = \mu |\mathfrak{E}| = \mu^2 \left(\frac{\bar{\mu}}{\mu} \right) \frac{n}{\epsilon \epsilon_0} . \quad (11)$$

Die elektrostatische Energie $\bar{E}$ wird aus der Energiedichte eines Dielektrikums ρ_E

$$\rho_E = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2} \mathfrak{E}^2$$

berechnet. Um $\bar{E}$ pro Molekül bzw. pro Mol zu erhalten, wird ρ_E durch die Teilchendichte n (siehe (7)) dividiert:

$$\bar{E} = \frac{\rho_E}{n} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{2} \mathfrak{E}^2 \frac{F_K x}{N} = \mu^2 \left(\frac{\bar{\mu}}{\mu} \right)^2 \frac{n}{2\epsilon \epsilon_0} . \quad (12)$$

Unter Berücksichtigung der Maßeinheiten ergibt sich

$$\mathcal{E} = \mu \left(\frac{\bar{u}}{u} \right) \frac{n}{\epsilon} \cdot 4 \cdot 10^7 \text{ V/cm} \quad (10a)$$

$$E_D = \mu^2 \left(\frac{\bar{u}}{u} \right) \frac{n}{\epsilon} \cdot 1,75 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol} \quad (11a)$$

$$\bar{E} = \mu^2 \left(\frac{\bar{u}}{u} \right)^2 \frac{n}{\epsilon} \cdot 9 \cdot 10^2 \text{ cal/Mol} \quad (12a)$$

Die Werte für $\mathcal{E}$, E_D und $\bar{E}$ wurden für die hier untersuchten Gase mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Stoffwerten der jeweiligen Kristalle berechnet. In Tabelle 7 werden diese Werte mit der Verdampfungsenergie L und der gemessenen Aktivierungsenergie E für die Entpolarisierung der Stoffe verglichen. Für alle Stoffe wurde ein Polarisationsgrad von $\bar{u}/u = 1$ der Berechnung zugrunde gelegt, um den Vergleich zu erleichtern. Es ist zu beachten, daß bei den Messungen jedoch im allgemeinen ein viel kleinerer Polarisationsgrad beobachtet wurde. Für NO wurden die Berechnungen nicht durchgeführt, da das Dipolmoment des Dimers $(NO)_2$ nicht bekannt ist.

Tabelle 7: Elektrostatische Energie in den polarisierten Kondensaten

Gas	u	L	E	$\mathcal{E}$	E_D	$\bar{E}$
	D	cal/Mol		V/cm	cal/Mol	
CO	0,11	2000	600-900	$8 \cdot 10^6$	38	20
SO ₂	1,61	8500	2500	$3 \cdot 10^7$	2200	1100
H ₂ O	1,84	12000	550	$6,3 \cdot 10^7$	5100	2600
N ₂ O	0,17	5800		$7,1 \cdot 10^6$	51	26
NH ₃	1,46	7500		$5,2 \cdot 10^7$	3300	1700

$$1 \frac{\text{cal}}{\text{Mol}} = 7 \cdot 10^{-17} \frac{\text{erg}}{\text{Molekül}}$$

Die Tabelle 7 zeigt, daß bei Gasen mit großem Dipolmoment, wie H_2O , SO_2 und NH_3 , sowohl die Energie eines Dipols E_D im inneren Feld als auch die mittlere elektrostatische Energie $\bar{E}$ der Kondensate in derselben Größenordnung liegen wie die Verdampfungsenergie und z.T. sogar größer sind als die Aktivierungsenergie für die Entpolarisierung. Es ist daher naheliegend, daß bei diesen Stoffen Kondensate mit hohem Polarisationsgrad nicht stabil sind. Erst bei Polarisationsgraden von $\bar{\mu}/\mu$ ca. 10^{-2} , bei denen die Energiewerte sehr viel kleiner sind als die Verdampfungsenergie und die Aktivierungsenergie, sind die polarisierten Kondensate stabil, wie durch die Messungen bestätigt wird.

Im Gegensatz dazu ist E_D und $\bar{E}$ für Gase mit kleinem Dipolmoment, wie CO und N_2O , selbst für einen Polarisationsgrad von $\bar{\mu}/\mu = 1$ sehr viel kleiner als die Verdampfungsenergie und die Aktivierungsenergie. Bei diesen Gasen wäre also auch ein stark polarisiertes Kondensat noch stabil. Es sei hier erwähnt, daß auf Grund der Quadrupolwechselwirkung für CO und N_2O nur ein Polarisationsgrad von $\bar{\mu}/\mu = 0,5$ maximal möglich ist.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Beobachtung, daß die stärkeren Polarisierungen bei den Gasen mit geringen Dipolmomenten auftreten. So konnten bei N_2O stabile Kondensate mit einem Polarisationsgrad von $\bar{\mu}/\mu = 0,3$ erzeugt werden.

Wegen der hohen Werte für die elektrischen Felder im polarisierten Kondensat sollte selbst mit sehr großen äußeren Feldern keine merkliche Änderung der Polarisierung erreicht werden können. Dies wird durch die Messungen bestätigt, bei denen Felder bis zu 10^4 V/cm ohne Einfluß waren.

3. Polarisierung während der Kondensation- Phononenresonanzhypothese

Aufladungserscheinungen beim Phasenwechsel wurden bisher nur im Rahmen der Gewitterelektrizität beobachtet. Bei der Bildung von Eiskristallen aus der gasförmigen oder flüssigen Phase findet eine Ladungstrennung an der Phasengrenze statt (Costa-Ribeiro-Effekt). Die Aufladung wird durch einen bevorzugten Einbau von Ionen im Eiskristall verursacht [24-26]. Dieser Effekt wurde vereinzelt auch bei anderen Stoffen beobachtet.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Aufladungserscheinungen lassen sich jedoch nicht in dieser Weise erklären. Hier liegt keine Wechselwirkung zwischen zwei Phasen vor und die Aufladungserscheinung ist vom äußeren elektrischen Feld unabhängig. Hier findet daher keine Anreicherung von Ionen statt. Es ist auch noch zu erwähnen, daß die bei H_2O im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Aufladungserscheinung nur unterhalb von 100 K stabil ist, während der Costa-Ribeiro-Effekt schon kurz unterhalb des Schmelzpunktes zu einer Aufladung der Eiskristalle führt.

Wie in Kapitel II an Hand eines Modells gezeigt wurde, kann die Aufladung während der Kondensation von Dipolgasen durch eine bevorzugte Ausrichtung der Dipolmoleküle erklärt werden. Die Meßergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit diesem Modell.

Da bei den sehr tiefen Kondensationstemperaturen amorphe oder sehr kleinkristalline Kondensate entstehen, sind alle Dipolrichtungen für die einzelnen Moleküle im Prinzip gleich wahrscheinlich. Die beobachtete Ausrichtung wird durch eine geringe Verschiebung des Mittelwertes in die Vorzugsrichtung bewirkt. Durch das Meßverfahren wird über die gesamte Kondensatoberfläche gemittelt, so daß von den Dipolmomenten der einzelnen Moleküle nur die Komponente, die parallel zur Normalen der Kondensatfläche ist, in die Messung eingeht.

Kondensate, die nur bei einer Temperatur erzeugt werden, sind gleichmäßig polarisiert. Kondensate, die bei wechselnder Temperatur erzeugt werden, enthalten Schichten verschiedener Polarisation. Die Polarisation der obersten Schicht und damit die Oberflächenladung wird nur von der jeweiligen Kondensationstemperatur bestimmt und wird nicht von den darunter liegenden Schichten beeinflusst. Die Polarisation ist nach Betrag und Vorzeichen von der Kondensationstemperatur abhängig und durchläuft bei den meisten untersuchten Gasen mehrere Vorzeichenwechsel (siehe Abb.11,14).

Die Temperaturabhängigkeit der Polarisation kann durch einen Resonanzmechanismus zwischen der am stärksten angeregten Phononenfrequenz des bereits vorhandenen Kondensates und der Oszillationsfrequenz der akkommodierenden Moleküle erklärt werden. Im folgenden wird diese Resonanzerscheinung am Beispiel von CO untersucht.

Das zu untersuchende Gas hat Raumtemperatur. Da bei dieser Temperatur noch keine Molekülschwingungen angeregt sind, treffen die CO-Moleküle nur mit Translations- und Rotationsenergie auf die Kondensationsfläche auf. Die Akkommodation erfolgt im Laufe einer Zeit von 10^{-10} bis 10^{-11} Sekunden. Der höchsten Kondensationsrate von 10^{-2} Torr l/s entspricht ein mittlerer Abstand der akkommodierenden Moleküle von 10^4 Å, d.h. die Moleküle werden sich im allgemeinen als einzelne Moleküle an das bereits vorhandene Kondensat anlagern. Während der Akkommodationszeit wird das CO-Molekül auf der Oberfläche des Kondensates diffundieren und Schwingungsbewegungen ausführen. Dabei können die akkommodierenden Moleküle mit einem Ende fester mit dem Kondensat verbunden sein, während das andere Ende aus dem Kondensat herausragt und freier beweglich ist. Diese Bewegungen der Moleküle lassen sich näherungsweise als Pendelschwingungen des freien Endes (z.B. Sauerstoff) um das haftende Ende des Moleküls (z.B. Kohlenstoff) beschreiben. Die Kraftkonstante dieser Schwingung ist durch die Quadrupolwechselwirkung gegeben und für die bereits erwähnten beiden Gleichgewichtslagen des Moleküls gleich, während das Trägheitsmoment davon abhängt, ob

das Sauerstoff- oder das Kohlenstoffatom des CO-Moleküls auf der Kondensatoberfläche haftet. Damit wird die Frequenz der Pendelschwingung durch die Stellung des Moleküls bestimmt.

Besteht nun eine Resonanz zwischen der am stärksten angeregten Phononenfrequenz des Kondensates und der Pendelfrequenz eines an der Oberfläche haftenden CO-Moleküls, wenn sich bspw. das Sauerstoffatom am freien Ende befindet, so wird in dieser Stellung der Moleküle der Energieübergang an das Kondensat begünstigt. Die noch nicht vollständig akkommodierten Moleküle, die sich auf der Kondensatoberfläche bewegen und von einer Stellung in die andere übergehen können, werden daher bevorzugt in dieser Stellung eingefroren. In dem betrachteten Beispiel ergibt sich damit eine positive Oberflächenladung.

Da die am stärksten angeregte Phononenfrequenz entsprechend dem Wienschen Verschiebungsgesetz für elektromagnetische Strahlung der absoluten Temperatur proportional ist, wird in gewissen Temperaturbereichen die eine, in anderen die zweite Stellung der Moleküle während der Akkommodation bevorzugt. Daraus ergeben sich temperaturabhängige Oberflächenladungen und Vorzeichenwechsel, wie sie im Experiment beobachtet worden sind.

Wegen der geringen Dipolwechselwirkung der CO-Moleküle ist es verständlich, daß die Polarisierung der obersten Schicht nur von der jeweiligen Kondensationstemperatur abhängt und nicht von der Polarisierung der darunterliegenden Schicht beeinflusst wird.

a. Phononenspektrum

Da die Debye'sche Näherung $D(\omega, T)$ die Temperaturabhängigkeit der Phonondichte bei tiefen Temperaturen besonders gut beschreibt [27], wurde sie auch den vorliegenden Berechnungen zu Grunde gelegt.

$$D(\omega, T) = \frac{9}{\omega_D^3} \frac{N}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \omega^2 ; \quad \omega < \omega_D \quad (13)$$

N ist die Gesamtzahl der Moleküle des Körpers. Die Debye-Frequenz ω_D ist die formal ermittelte höchste Schwingungsfrequenz. Die Debye-Frequenz ist mit der Debye-Temperatur θ_D über die Beziehung

$$\omega_D = \frac{k}{\hbar} \theta_D$$

verknüpft. Diese Näherung kann benutzt werden, wenn die untersuchten Frequenzen klein sind gegenüber der Debye-Frequenz ($\omega < 0,5 \omega_D$) und noch keine Eigenschwingungen angeregt sind.

In Abb.20 ist die Frequenzabhängigkeit der Funktion

$$f(\omega, T) = \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (14)$$

für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Kurven haben ausgeprägte Maxima bei $\omega_{\max}$, die mit steigender Temperatur höhere Werte annehmen und sich zu höheren Frequenzen verschieben. Die Kurven fallen zu hohen Frequenzen hin steil ab und gehen zu tiefen Frequenzen in Geraden mit einer Steigung von 45° über, d.h. f ist proportional zu ω . In Abb.20 ist die Debye-Frequenz von CO zum Vergleich eingetragen. Man sieht, daß bei CO bis zu einer Temperatur von ca. 40 K die am stärksten angeregte Phononenfrequenz $\omega_{\max}$ kleiner ist als $1/2 \omega_D$. Wie Tabelle 2 zeigt, liegen die Debye-Frequenzen der anderen untersuchten Gase höher als bei CO.

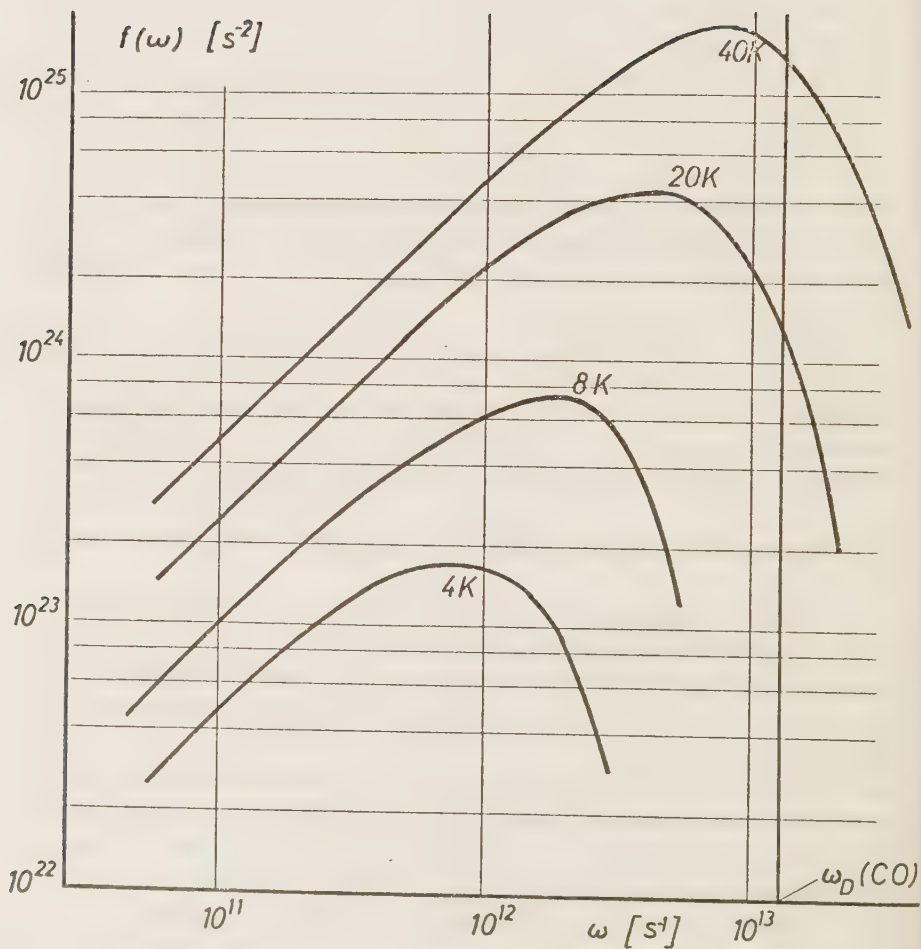


Abb. 20: Frequenzabhängigkeit der Funktion $f(\omega, T) = \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$ bei verschiedenen Temperaturen

Die Temperaturabhängigkeit der am stärksten angeregten Phononenfrequenz kann ausgehend von Gleichung (14) berechnet werden:

$$\frac{df(\omega, T)}{d\omega} = \frac{2\omega(e^{\hbar\omega/kT} - 1) - e^{\hbar\omega/kT} \omega^2 \hbar/kT}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} = 0$$

Für $\omega \neq 0$ erhält man

$$e^{\hbar\omega/kT} - 1 = \frac{\omega}{2} \frac{\hbar}{kT} e^{\hbar\omega/kT}$$

Mit der Abkürzung $x = \hbar\omega/kT$ ergibt sich

$$e^x - 1 = \frac{x}{2} e^x \quad \text{und} \quad e^x = (1 - \frac{x}{2})^{-1}.$$

Diese Gleichung hat nur eine Lösung für $x \neq 0$ ($\omega \neq 0$), die numerisch ermittelt wurde:

$$x = \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = 1,6 \quad \text{bzw.} \quad \omega_{\max} = 1,6 \frac{k}{\hbar} T \quad (15)$$

Die am stärksten angeregte Phononenfrequenz nimmt also proportional mit der Temperatur zu. Da in die Berechnung von $\omega_{\max}$ keine spezifischen Stoffwerte eingehen, ist Gleichung (15) für alle Stoffe gültig, wenn in dem betrachteten Temperaturbereich noch keine Eigenschwingungen angeregt sind und die Bedingung $T < 0,5 \theta_D$ erfüllt ist.

Die Temperaturabhängigkeit der am stärksten angeregten Frequenz entspricht bis auf einen Faktor dem Wien'schen Verschiebungsgesetz. Dies erklärt sich aus der formalen Übereinstimmung des Planck'schen Strahlungsgesetzes mit der Debye'schen Näherung für die Phononendichte.

b. Schwingung der CO-Moleküle im Kristall

Wegen der Quadrupolwechselwirkung der CO-Moleküle ergibt sich für ein CO-Molekül im Kristall ein richtungsabhängiges Potential $U(\alpha)$, das bei $\alpha = 0^\circ$ und bei $\alpha = 180^\circ$ Minima hat. Die dazwischen liegenden Maximalwerte sind die Energiebarriere V , die beim Umklappen aus der einen Gleichgewichtslage in die andere Gleichgewichtslage überwunden werden muß. Dieser Potentialverlauf kann durch die schematische Funktion $U(\alpha)$ beschrieben werden (Abb.21) [28]:

$$U(\alpha) = \frac{1}{2} V (1 - \cos 2\alpha) .$$

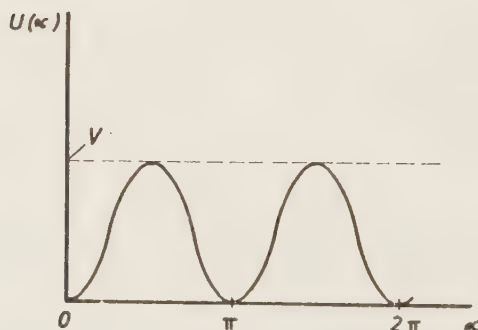


Abb.21: Abhängigkeit des Quadrupolwechselwirkungspotentials vom Drehwinkel

Die Schrödingergleichung in allgemeiner Form lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\alpha) \psi = E \psi ,$$

mit dem Laplace-Operator Δ in Polarkoordinaten

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r^2}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sin \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \right] .$$

Der Laplace-Operator kann für ebene Bewegungen ($\beta = \pi/2$) und konstantem Radius vereinfacht werden zu

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right].$$

Damit erhält die Schrödingergleichung die vereinfachte Form

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha^2} + U(\alpha) \psi = E \psi.$$

Da nur kleine Werte von α interessieren, kann die Potentialfunktion $U(\alpha)$ in eine Reihe entwickelt werden, von der nur die ersten beiden Glieder berücksichtigt werden. Aus

$$\cos \varphi = 1 - \frac{2\varphi^2}{2!} + \frac{4\varphi^4}{4!} - +$$

folgt

$$U(\alpha) = \frac{1}{2} V \frac{4\alpha^2}{2} = V \alpha^2$$

Damit ergibt sich die Schrödingergleichung für einen harmonischen Oszillator

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha^2} \psi + V \alpha^2 \psi = E \psi.$$

Die Lösungen für die Eigenwerte E_n lauten

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Die Eigenfrequenz ω ergibt sich zu

$$\omega = \sqrt{\frac{2V}{mr^2}}. \quad (16)$$

Diese Eigenfrequenz entspricht der Eigenfrequenz eines klassischen harmonischen Drehpendels

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{I}}.$$

Die Richtkraft $D \alpha$ ergibt sich im vorliegenden Fall aus der Differentiation des Potentials $U(\alpha) = V \alpha^2$ zu $D \alpha = 2V \alpha$ (bzw. $D = 2V$). Das Trägheitsmoment I ist hier das Hauptträgheitsmoment des CO-Moleküls.

Aus der quantenmechanischen Betrachtung der Rotations-schwingung der CO-Moleküle im Kristall ergibt sich also, daß über diese Schwingungen Energiemengen von der Größe $\Delta E = h\omega$ absorbiert werden können, wobei ω die Eigenfrequenz ist. Die Energiebarriere V kann daher nach Gleichung (16) aus der Absorptionsfrequenz $\omega_{\text{rot}} = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ für die Rotations-schwingung [10] berechnet werden. Es ergibt sich

$$V = \omega_{\text{rot}}^2 \frac{I}{2} = 1400 \text{ cal/Mol (siehe auch [29])} .$$

Eine exaktere Berechnung der Energieniveaus der Moleküle im CO-Kristall führt unter Berücksichtigung der Absorptionsfrequenz ω_{rot} zu einem Wert für die Energiebarriere von $V = 1700 \text{ cal/Mol}$ [10]. In Anbetracht der vereinfachenden Annahmen ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den hier berechneten Wert.

c. Resonanzbedingung für die Ausrichtung akkommodierender CO-Moleküle

Die Ergebnisse der Berechnung der Molekülschwingungen im Kristall können nicht ohne weiteres auf die Bewegungen der akkommodierenden Moleküle übertragen werden, da das Wechselwirkungspotential V' an der Oberfläche des Kondensates nicht bekannt ist. Man kann aber annehmen, daß das Wechselwirkungspotential V' erheblich kleiner ist als innerhalb des Kondensates und daß die akkommodierenden Moleküle ebenfalls Pendelschwingungen ausführen, deren Eigenfrequenz im Gegensatz zu derjenigen von Molekülen im Kristall von der Molekülstellung abhängt. Da das Wechselwirkungspotential für beide Molekülstellungen ungefähr gleich ist, ergibt sich für den Fall, daß das Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffatom das freier bewegliche Ende des akkommodierenden Moleküls ist,

$$\omega_o = \sqrt{\frac{2V'}{r^2 m_o}} \quad \text{bzw.} \quad \omega_c = \sqrt{\frac{2V'}{r^2 m_c}} \quad (17)$$

mit $r = 1,13 \text{ \AA}$ als Atomabstand im CO-Molekül. Das Verhältnis der Eigenfrequenz ist damit

$$\frac{\omega_c}{\omega_o} = \sqrt{\frac{m_o}{m_c}} = \sqrt{\frac{16}{12}} = 1,15. \quad (18)$$

Da sich die Wechselwirkungspotentiale an der Oberfläche nicht abschätzen lassen, ist es für die weitere Betrachtung zweckmäßig, von den Meßergebnissen $I_g/M = f(T)$ für CO auszugehen (Abb.6). In der Tabelle 8 sind die Temperaturen maximaler positiver und maximaler negativer Oberflächenladung und die zugehörigen, nach Gleichung (15) berechneten, am stärksten angeregten Phononenfrequenzen $\omega_{\max}^+ = f(T)$ und $\omega_{\max}^- = f(T)$ eingetragen. Auf Grund der Elektronenverteilung im CO-Molekül trägt das Sauerstoffatom eine geringe positive Ladung und das Kohlenstoffatom eine geringe negative Ladung (siehe Tabelle 2). Für die Maxima der positiven bzw. negativen Oberflächenladung muß daher die Resonanzbedingung $\omega_{\max}^+ = n \omega_o$ bzw. $\omega_{\max}^- = n \omega_c$ erfüllt sein, und für die Eigenfrequenzen muß Gleichung (18) gelten.

Tabelle 8: Resonanzbedingung für die Ausrichtung
akkommodierender CO-Moleküle

Maxima positiver Oberflächenladung			Maxima negativer Oberflächenladung		
T	$\omega_{\max}^+ = f(T)$	$n \omega_o$	T	$\omega_{\max}^- = f(T)$	$n \omega_c$
K	10^{12} Hz		K	10^{12} Hz	
15,5	3,3	$3 \omega_o = 3,3$	18	3,8	$3 \omega_c = 3,9$
10	2,1	$2 \omega_o = 2,2$	12,5	2,6	$2 \omega_c = 2,6$
(5)	(1,1)	$(1 \omega_o = 1,1)$	(6)	(1,3)	$(1 \omega_c = 1,3)$

Die Werte für ω_o und ω_c , die diese Bedingungen für die kleinsten ganzzahligen Werte von n erfüllen, wurden durch Probieren ermittelt. Wie die Tabelle zeigt, gilt dies für folgende Eigenfrequenzen:

$$\omega_o = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ Hz} \quad \text{und} \quad \omega_c = 1,3 \cdot 10^{12} \text{ Hz} .$$

Das Verhältnis dieser Frequenzen hat den nach Gleichung (18) erforderlichen Wert von $\omega_c/\omega_o = 1,15$.

Die Kurve $I_g/\dot{M} = f(T)$ für CO zeigt bei den $n = 1$ entsprechenden Temperaturen 5 K bzw. 6 K keine Extremwerte, sondern biegt lediglich etwas ab, so daß sich für 5 K eine relativ verminderte negative Oberflächenladung ergibt. Das bedeutet, daß keine deutlichen Resonanzen auftreten. Dies ist verständlich, da einerseits die Phononenspektren keine scharfen Maxima zeigen, und da andererseits die Differenz zwischen den Eigenfrequenzen nur klein ist. Die entsprechenden Werte wurden in der Tabelle 8 in Klammern gesetzt.

Ausgehend von der Resonanzhypothese kann aus den so ermittelten Werten für die Eigenfrequenzen der an der Oberfläche des Kondensates oszillierenden Moleküle das Wechselwirkungs-

potential V' abgeschätzt werden, das beim Umklappen eines während der Akkommodation an der Oberfläche oszillierenden CO-Moleküls überwunden werden muß.

$$V' = \omega_0^2 \frac{r^2 m_0}{2} = 30 \text{ cal/Mol} .$$

V' ist um einen Faktor 20 bis 30 kleiner als die aus der Entpolarisierung bestimmte Aktivierungsenergie. Das stimmt mit der oben angeführten Erwartung überein. V' muß kleiner sein als V , da an der Oberfläche nur ein Teil der Nachbarmoleküle vorhanden ist, da durch eine Mitbewegung der Nachbarmoleküle das wirksame Wechselwirkungspotential vermindert wird, und da ferner durch ein Mitschwingen des an der Oberfläche haftenden Moleküls das Trägheitsmoment vergrößert wird.

d. Temperaturabhängigkeit der Polarisierungserscheinungen
Vergleich der verschiedenen Gase

Da die Wechselwirkungspotentiale an der Oberfläche der verschiedenen Kondensate nicht abgeschätzt werden können, geht man für den Vergleich zweckmäßigerweise von der Annahme aus, daß das Wechselwirkungspotential proportional ist zur Verdampfungswärme L . Daraus folgt für die Eigenfrequenzen der akkommodierenden Moleküle nach Gleichung (16)

$$\omega' \approx \sqrt{\frac{L}{I'}}$$

wenn I' das Trägheitsmoment des Moleküls in einer bestimmten Stellung an der Oberfläche ist.

Nach den Ergebnissen des vorigen Abschnittes ist die Temperaturdifferenz zwischen jeweils zwei benachbarten Extremwerten gleichen Vorzeichens in der Darstellung $I_g/M = f(T)$ durch die Eigenfrequenz ω' der akkommodierenden Moleküle gegeben. In erster Näherung wird dann auch die Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1)$ zweier benachbarter Extremwerte mit unterschiedlichen Vorzeichen proportional sein zu einer mittleren Eigenfrequenz ω . Damit erhält man die Beziehung

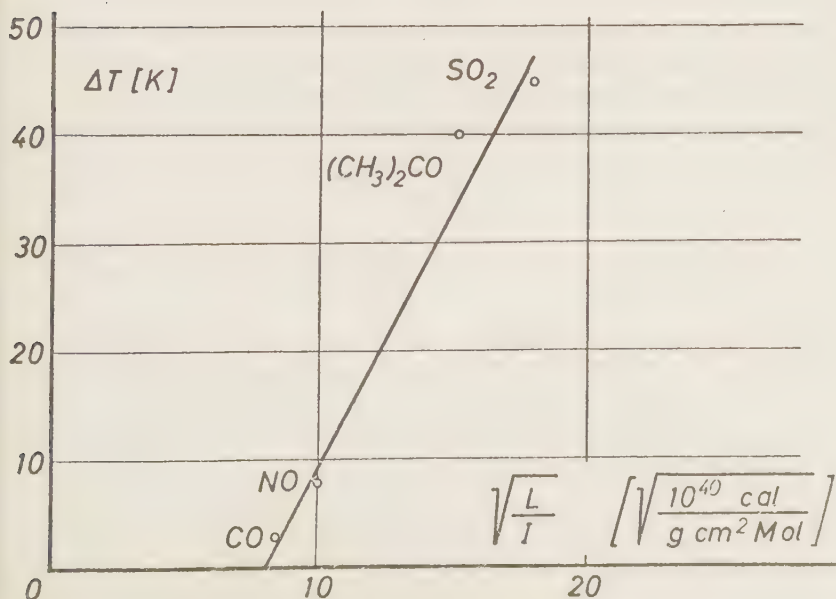
$$\Delta T = T_2 - T_1 \approx \omega \approx \sqrt{\frac{L}{I}}, \quad (19)$$

in der I das mittlere Trägheitsmoment des oszillierenden Moleküls ist.

Mit Hilfe dieser Beziehung können die Meßergebnisse für die Gase CO , NO , SO_2 und Aceton, bei denen Vorzeichenwechsel auftreten, miteinander verglichen werden. In Tabelle 9 sind die entsprechenden Größen zusammengestellt und in Abb. 22 als $\Delta T = f(\sqrt{L/I})$ dargestellt. Man erhält eine Gerade, die, abgesehen von einer Nullpunktsverschiebung, die in Gleichung (19) formulierte Proportionalität bestätigt. Die Temperaturdifferenz benachbarter Extremwerte der Polarisierung nimmt also mit steigender Verdampfungswärme und mit abnehmendem Trägheits-

Tabelle 9, Abb.22: Vergleich der Temperaturdifferenzen zwischen den Maxima der Oberflächenladung für verschiedene Gase

Gas	T_1	T_2	ΔT	I	L	$\sqrt{\frac{L}{I}}$
	K			10^{-40} g cm^2	cal/Mol	$\sqrt{\frac{10^{40} \text{ cal}}{\text{g cm}^2 \text{ Mol}}}$
CO	10	12,5	2,5	28	2000	8,5
NO	38	46	8	42	4000	9,8
SO ₂	5	50	45	26	8500	18
(CH ₃) ₂ CO	50	90	40	ca. 40	ca. 9000	15
H ₂ O			(200)	ca. 1	12000	110



moment zu. Die Vorzeichenwechsel finden daher bei den Gasen mit größeren Verdampfungswärmen wie SO_2 und Aceton in größeren Abständen statt als bei CO und NO .

An Hand dieser Ergebnisse kann auch die Temperaturabhängigkeit der Polarisierung bei H_2O , bei dem kein Vorzeichenwechsel auftritt, erklärt werden. Bei tiefen Temperaturen wird die Molekülstellung mit der geringeren Eigenfrequenz, d.h. mit dem größeren Trägheitsmoment bevorzugt. Bei tiefen Temperaturen werden also die H_2O -Moleküle bevorzugt mit dem Wasserstoff auf der Kondensatoberfläche haften. Diese Stellung führt auch zu der in den Experimenten beobachteten negativen Oberflächenladung. Aus der Extrapolation der in Abb.22 dargestellten Geraden ergibt sich für H_2O die Temperaturdifferenz, nach der ein Vorzeichenwechsel stattfinden könnte, zu ca. 200 K (siehe auch Tabelle 9). Da aber bei H_2O die Polarisation der Kondensate nur bis 100 K stabil ist, kann in den Experimenten kein Vorzeichenwechsel beobachtet werden sondern nur die mit steigender Kondensationstemperatur abnehmende negative Oberflächenladung.

Abschließend kann gesagt werden, daß, abgesehen von N_2O , die während der Kondensation von Dipolgasen beobachtete Polarisation mit Resonanzerscheinungen zwischen der am stärksten angeregten Phononenfrequenz des Kondensats und der Oszillationsfrequenz der akkommodierenden Gasmoleküle plausibel erklärt werden kann.

VI. Zusammenfassung

Es wurden Aufladungserscheinungen bei der Kondensation der Gase CO , NO , SO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, H_2O , N_2O und NH_3 mit Hilfe eines elektrostatischen Potentialmeßverfahrens untersucht.

Die Aufladungserscheinung wird durch eine Polarisierung, d.h. eine Ausrichtung der Dipolmoleküle während der Kondensation verursacht. Mit steigender Kondensationstemperatur ergeben sich für die Oberflächenladung und damit für die Polarisierungsrichtung im allgemeinen mehrere Vorzeichenwechsel, während die Absolutwerte der Maxima der Oberflächenladung mit steigender Kondensationstemperatur abnehmen. Diese Erscheinungen sind von der Kondensationsunterlage, der Kondensationsrate und von äußeren elektrischen Feldern unabhängig.

Das mittlere Dipolmoment $\bar{\mu}$ des Kondensates ist im allgemeinen kleiner als ein Prozent des Dipolmomentes μ der freien Gasmoleküle. Die beobachteten Polarisierungen werden also durch die Ausrichtung eines kleinen Anteils der Moleküle im Kondensat bewirkt. Trotz des geringen Polarisierungsgrades $\bar{\mu}/\mu$ können sich schon bei Schichtdicken von 10^{-2} cm Oberflächenpotentiale von über 100 V einstellen.

Die Polarisierung der Kondensate verschwindet beim Erwärmen irreversibel und im allgemeinen ohne Verdampfung der Kondensate. Nur die bei N_2O beobachtete besonders starke Polarisierung verschwand erst bei der Verdampfung des Kondensates.

Aus der Entpolarisierungsgeschwindigkeit wurde bei einigen Gasen die Aktivierungsenergie für die Entpolarisierung, d.h. für die Drehung der Moleküle im Kondensat ermittelt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die bei tiefen Temperaturen erzeugten Kondensate kleinkristallin oder sogar amorph sind, ergibt sich bei CO eine gute Übereinstimmung mit der von anderen Autoren ermittelten Aktivierungsenergie für die Drehung der Moleküle im Kristall.

Die Energie der Dipolmoleküle im Feld der polarisierten Kondensate wurde berechnet. Sie ist erheblich kleiner als die aus der Entpolarisierung bestimmte Aktivierungsenergie. Die Polarisation ist also stabil bis beim Erwärmen die thermische Entpolarisierung einsetzt.

Zur Erklärung der beobachteten Polarisierungserscheinungen wurde ein Resonanzmechanismus zwischen der am stärksten angeregten Phononenfrequenz des Kondensates und der Oszillationsfrequenz der akkommodierenden Moleküle angenommen. Da die am stärksten angeregte Phononenfrequenz proportional zur absoluten Temperatur ist und da ferner die akkommodierenden Moleküle zwei verschiedene Lagen mit unterschiedlichen Oszillationsfrequenzen einnehmen können, wird in manchen Temperaturbereichen die eine, in manchen dagegen die andere Ausrichtung der Moleküle während der Akkommodation bevorzugt. Daraus ergeben sich temperaturabhängige Oberflächenladungen und Vorzeichenwechsel, wie sie im Experiment beobachtet wurden. Am Beispiel von CO wird die Phononenresonanzhypothese ausführlich diskutiert und die Übereinstimmung mit den Meßergebnissen gezeigt.

Aus dem vorgeschlagenen Resonanzmechanismus folgt, daß die Temperaturdifferenzen zwischen den Extremwerten der Polarisation bei den verschiedenen Gasen mit steigender Verdampfungswärme und mit abnehmendem Trägheitsmoment der Moleküle zunehmen sollte. Dies wird durch einen Vergleich der Meßergebnisse für die verschiedenen Gase bestätigt.

VII. Anhang

Die Meßergebnisse $I_E/\dot{M} = f(T)$ der Gase CO , NO , SO_2 , $(CH_3)_2CO$, H_2O , N_2O und NH_3 sind in den Abbildungen 6 bis 10, 12, 13 dargestellt. Die Kondensationsraten $\dot{M}$ [10^{-4} Torr l/s] und Kondensationstemperaturen T [K] sind in den Tabellen 10 bis 16 zusammengefaßt.

Tabelle 10: CO (zu Abb.6)

Meßreihen			Meßpunkte		
	$\dot{M}$	T		$\dot{M}$	T
×	26	22 → 4	1	24	3,4
+	36	22 → 5	2	6	7,0
o	51	3,3 → 9	3	39	7,4
•	40	20 → 3	4	53	8,1
△	100	7,5 → 17	5	56	8,1
▼	24	17 → 7,5	6	54	8,8
▽	8	7,5 → 16	7	24	9,7
			8	72	10,0
			9	2	12,8
			10	240	15,4

Tabelle 11: NO (zu Abb.7)

Meßreihen			Meßpunkte		
	M	T		M	T
•	21	1 → 32	12	100	24
□	21	28 → 3	13	80	33
x	21	19 → 44	14	38	33,5
+	22	12 → 8	15	29	37
△	24	39 → 8	16	25	36,5
Meßpunkte			17	49	36,5
			18	85	36,5
1	20	3,0	19	50	37
2	22	3,6	20	13	41
3	24	3,4	21	100	42
4	13	8,5	22	47	42
5	68	8,3	23	33	42
6	47	8,7	24	15	42,5
7	25	8,3	25	7	42
8	2	8,7	26	14	46
9	2	12,5	27	6	47
10	26	24	28	57	49
11	26	24	29	63	49

Tabelle 12: SO_2 (zu Abb.8)

Meßreihen			Meßpunkte			
	$\dot{M}$	T		$\dot{M}$	T	$I_{\text{S}}/\dot{M}$
•	48	7 → 65	1	10	3,7	$- 67 \cdot 10^{-12}$
×	16	72 → 13	2	10	6,1	$- 31 \cdot 10^{-12}$
			3	30	6,1	$\frac{A_{\text{S}}}{\text{Torr l}}$
			4	30	6,1	
			5	56	42	
			6	32	45	
			7	70	48,5	
			8	36	59	
			9	56	59	
			10	20	61	
			11	24	64	
			12	24	65	

Tabelle 13: $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (zu Abb.9)

Meßreihen			Meßpunkte		
	$\dot{M}$	T		$\dot{M}$	T
•	26	86 → 4	1	1400	28
×	400	14 → 59	2	150	56
+	19	110 → 4	3	400	57
◦	120	103 → 4	4	100	63
Δ	200	20 → 1			

Tabelle 14: H₂O (zu Abb.10)

Meßreihen				Meßpunkte		
	N	T	$\frac{I_s}{M}$		N	T
•	32	99 → 6		10	11	15,6
Δ	45	120 → 4'		11	2	15,6
x	15	72 → 90		12	55	15,5
+	16	4 → 20		13	51	28
□	60	39 → 3,5		14	7	28
Meßpunkte				15	44	28
1	15	2,9	$0,70 \cdot 10^{-12}$ $\frac{A \cdot s}{Torr \cdot l}$	16	5	34
2	54	4,6		17	45	45
3	8	8,0		18	70	55
4	5	10		19	130	67
5	4	14		20	7	71
6	5	14		21	100	76
7	100	14		22	56	86
8	6	14		23	250	86
9	15	14		24	72	86
				25	95	95

Tabelle 15: N_2O (zu Abb.12)

Meßreihen			Meßpunkte		
	$\dot{M}$	T		$\dot{M}$	T
+	30	4 → 42	1	6,5	8
x	7	5 → 89	2	8	10
o	7	63 → 13	3	40	15
Δ	10	74 → 5	4	5	20
			5	15	27
			6	3	42
			7	7	42
			8	4	61
			9	65	61
			10	250	61

Tabelle 16: NH_3 (zu Abb.13)

Meßreihen			Meßpunkte		
	$\dot{M}$	T		$\dot{M}$	T
x	82	3,4 → 17 → 3,4	1	120	3,4
•	70	70 → 3	2	140	3,4
Δ	50	35 → 4	3	38	3,4
			4	16	3,4
			5	30	3,4
			6	80	8,3
			7	48	35
			8	320	35

VIII. Literatur

- 1 L. Bewilogua, Kältetechnik 19 (1967) 163
- 2 J.P. Dawson, J.D. Haygood, Cryogenics 5 (1965) 57
- 3 G. Klipping, W. Mascher, Z. angew. Physik 16 (1964) 471
- 4 K. Wandelburg, Dissertation TU-Berlin (1970)
- 5 H.J. Hengevoss, E.A. Trendelenburg, Z. Naturforschung
18a (1963) 481 und 558
- 6 F.L. Whipple, Astrophys. J. 111 (1950) 375
113 (1951) 464
121 (1955) 750
- 7 G. Klipping, Chemie-Ingenieur-Technik 36 (1964) 430
- 8 W.J. Dulmage, E.A. Meyers, W.J. Lippmann, J. Appl. Phys.
36 (1965) 781
- 9 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie
- 10 R.F. Curl, H.P. Hopkins, K.S. Pitzer, J. chem. Phys.
48 (1968) 4064
- 11 L.G. Dowell, A.P. Rinfret, Nature 188 (1960) 1144
- 12 M. Sugizaki, H. Suga, S. Seki, Physics of Ice (München
1969), Plenum Press (1969) 329
- 13 R. Brill, H. Ender, A. Feuersanger, Zeit. f. Elektrochemie
61 (1957), 1958
- 14 H. Gränicher, Physics of Ice (München 1969), Plenum Press
(1969) 1
- 15 H.P. Glockmann, Physics of Ice (München 1969), Plenum
Press (1969) 502
- 16 M.V. Melhuish, R.L. Scott, J. chem. Phys. 68 (1954) 2301
- 17 L. Jansen, A. Michels, J.M. Lupton, Physica 20 (1954) 1255
- 18 J.C. Burford, G.M. Graham, Canad. J. Phys. 47 (1969) 25
- 19 J.O. Clayton, W.F. Giaque, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932)
2610
- 20 R.W. Blue, W.F. Giaque, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 991

- 21 L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 2680
- 22 N. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mt.-fys. Medd.
27 (1951) 56
- 23 W.F. Giaque, J.W. Stout, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 1144
- 24 B. Gross, Charge Storage in Solid Dielectrics, Elsevier
(1964)
- 25 C. Jaccard, Physics of Ice (München 1969), Plenum Press
(1969) 348
- 26 S. Mascarenhas, Physics of Ice (München 1969), Plenum Press
(1969) 483
- 27 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg
Verlag (1969)
- 28 L. Pauling, Phys. Rev. 36 (1930) 430
- 29 G.E. Ewing, G.C. Pimentel, J. chem. Phys. 35 (1961) 925
- 30 J.C. Burford, G.M. Graham, Canad. J. Phys. 47 (1969) 23
- 31 Landolt-Börnstein, Band II, Teil 6 (6.Aufl., 1959)
- 32 A. Smits, N.F. Moerman, J.C. Pathius, Z. phys. Chem.
B 35 (1937) 60
- 33 G.A. von Salis, D.M. von Brüning, H. Labhart, Helv. Phys.
Acta 41 (1968) 1244
- 34 R.G. Schulman, B.P. Dailey, C.H. Townes, Phys. Rev. 74
(1948) 846
- 35 O. Dengel, V. Eckener, H. Plitz, N. Riehl, Phys. Let.
9 (1964) 291

Diese Arbeit entstand in der Zeit von 1966 bis 1970 im Tieftemperaturlabor des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin.

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. R. Brill für die Anregung zu dieser Arbeit, die wissenschaftliche Anleitung und die stete Förderung bedanken. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. G. Klipping, Herrn Prof. Dr. K. Becker und Herrn Prof. Dr. J. H. Block für die stets erwiesene Hilfsbereitschaft und die vielen für die Durchführung der Arbeit wichtigen Hinweise. Herrn Prof. Dr. L. Onsager möchte ich für eine ausführliche und anregungsreiche Diskussion der Phononenresonanzhypothese danken.

Den Mitarbeitern des Tieftemperaturlabors danke ich für ihre sachverständige Hilfe und kollegiale Diskussionsbereitschaft.

Lebenslauf

Am 25. Juni 1940 wurde ich als Sohn des Oberregierungsrates, Gotthard Kutzner, und seiner Ehefrau Dagmar, geb. Zietlow, in Berlin geboren.

Ich wurde 1946 in Dieburg (Hessen) eingeschult. Von 1952 bis 1958 besuchte ich das Ernst-Moritz-Arndt-Gymnasium in Bonn. 1959 bestand ich an der Paulsen-Schule in Berlin-Steglitz die Reifeprüfung. Im Sommer 1959 immatrikulierte ich mich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Physik. Im Wintersemester 1961/1962 bestand ich die Prüfungen zum Vordiplom und im Sommer 1966 die Prüfungen zum Hauptdiplom. Von 1965 bis 1970 fertigte ich im Tieftemperaturlabor des Fritz-Haber-Institutes der Max-Planck-Gesellschaft meine Diplomarbeit und die Dissertation an.

